

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Philipp Stossel et al.

Application No.: 10/525,396

Confirmation No.: 7637

Filed: March 4, 2005

Art Unit: 4145

For: RHODIUM AND IRIDIUM COMPLEXES

Examiner: M. H. Wilson

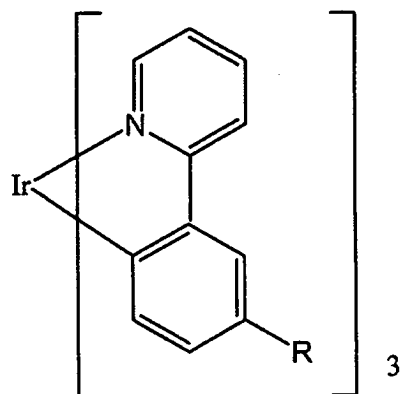
1.131 Declaration

MS Amendment
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

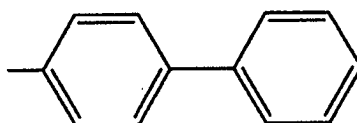
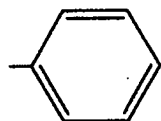
Dear Sir:

A. We, Phillip Stoessel, Ingrid Bach and Hubert Spreitzer declare as follows:

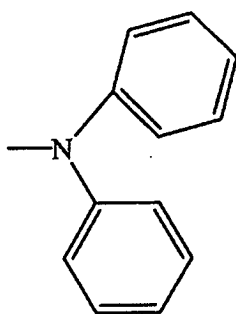
1. We are the inventors named on the above-referenced patent application.
2. On a date prior to March 6, 2002, the earliest possible effective filing date of USSN 10/090838 (Tsuboyama et al), which published as US 2003/0068536 and the invention of this application was reduced to practice in the Germany.
3. To establish reduction to practice of the invention of this application, the following attached documents are submitted as evidence:
 - a) German and English translation of lab journal dated prior March 6, 2002
(3 experiments, exhibit A).
 - b) NMR spectra results (exhibit B)
4. The first draft publication is evidence of the work that we did prior to March 6, 2002. This establishes that the invention was reduced to practice prior to March 6, 2002. It is noted that the date has been redacted but the dates are prior to March 6, 2002. The original invention disclosure has the dates listed thereon.
5. The original work disclosed making the following three compounds (experiment PHS 4080):



R is

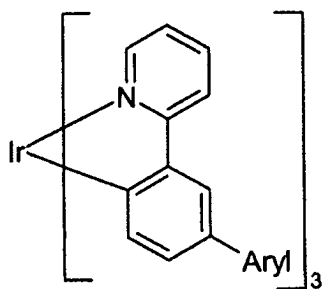


or

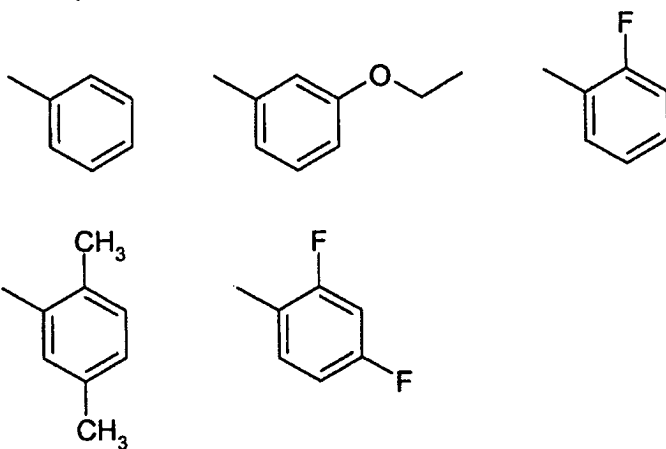


6. These compounds would be an embodiment of claims 1, 4-6, 8, 10 and 12. The manufacturing process would be an embodiment of claim 14.

7. Furthermore, the original work disclosed making the following five compounds (experiment IDB 2005):

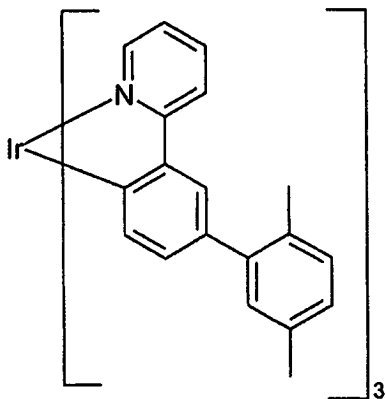


with Aryl =



8. These compounds would be an embodiment of claims 1, 4-6, 8, 10-13. The manufacturing process would be an embodiment of claim 14.

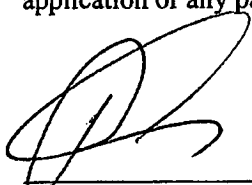
9. Furthermore, the original work disclosed making the following compound on larger scale (experiment IDB 2009):



10. This compound would be an embodiment of claims 1, 4-6, 8, 10-13. The manufacturing process would be an embodiment of claim 14.


11. The above facts establish that our work was completed (reduced to practice) in the Germany prior to March 6, 2002 which is prior to the critical date.

12. I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the above-identified application or any patent issues thereon.



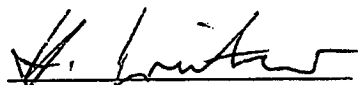
Phillip Stoessel

25.07.08
Date



Ingrid Bach

25.07.08
Date

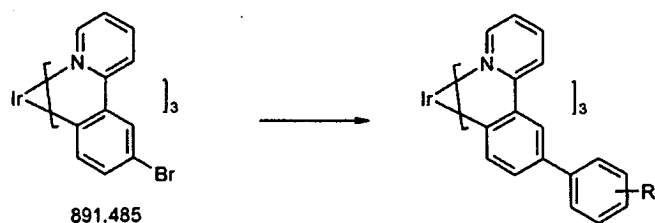


Hubert Spreitzer

25/7/2008
Date

IDB 2005

Suzuki-Kupplung von fac-Ir[2-(5-Br-PPy)]₃ mit Boronsäuren



Maßlösung 1:

34 mg (0.15 mmol)
in 300 ml entgastem Toluol

$\text{Pd}(\text{ac})_2$

M = 224.49

Maßlösung 2:

274 mg (0.9 mmol)
in 300 ml entgastem Dioxan

o-Tolylphosphin

M = 304.38

Ansatz:

A

178 mg (0.20 mmol)
102 mg (0.84 mmol) 1.4 eq
268 mg (1.26 mmol)
3 ml Maßlösung 1
3 ml Maßlösung 2
4 ml Wasser

$\text{Ir}(5'\text{-Br-2-PhPy})_3$ (IDB)

Benzolboronsäure

Kaliumphosphat

M = 891.485

M = 121.93

M = 212.28

B

178 mg (0.20 mmol)
139 mg (0.84 mmol) 1.4 eq
268 mg (1.26 mmol)
3 ml Maßlösung 1
3 ml Maßlösung 2
4 ml Wasser

$\text{Ir}(5'\text{-Br-2-PhPy})_3$ (IDB)

3-Ethoxy-benzolboronsäure

Kaliumphosphat

M = 891.485

M = 165.99

M = 212.28

C

178 mg (0.20 mmol)
118 mg (0.84 mmol) 1.4 eq
268 mg (1.26 mmol)
3 ml Maßlösung 1
3 ml Maßlösung 2
4 ml Wasser

$\text{Ir}(5'\text{-Br-2-PhPy})_3$ (IDB)

2-Fluorbenzolboronsäure

Kaliumphosphat

M = 891.485

M = 139.92

M = 212.28

D

178 mg (0.20 mmol)	$\text{Ir}(5'\text{-Br-2-PhPy})_3$ (IDB)	M = 891.485
137 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	Mesitylboronsäure	M = 164.01
268 mg (1.26 mmol)	Kaliumphosphat	M = 212.28
3 ml Maßlösung 1		
3 ml Maßlösung 2		
4 ml Wasser		

E

178 mg (0.20 mmol)	$\text{Ir}(5'\text{-Br-2-PhPy})_3$ (IDB)	M = 891.485
126 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	Bis-C1-benzolboronsäure	M = 149.99
268 mg (1.26 mmol)	Kaliumphosphat	M = 212.28
3 ml Maßlösung 1		
3 ml Maßlösung 2		
4 ml Wasser		

F

178 mg (0.20 mmol)	$\text{Ir}(5'\text{-Br-2-PhPy})_3$ (IDB)	M = 891.485
133 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	2,4-Difluorbenzolboronsäure	M = 157.91
268 mg (1.26 mmol)	Kaliumphosphat	M = 212.28
3 ml Maßlösung 1		
3 ml Maßlösung 2		
4 ml Wasser		

Durchführung:

$\text{Ir}(5'\text{-Br-2-PhPy})_3$, die Boronsäure und das Kaliumphosphat vorgelegt und im Schlenkrohr entgast. Dazu Maßlösung 1, Maßlösung 2 und das entgaste Wasser gegeben. Auf 85°C erhitzt.

Übers Wochenende rühren gelassen.

Aufarbeitung:

Die Ansätze A, C und F waren zweiphasige Systeme, in denen ein feiner gelber Niederschlag suspendiert war. Dieser wurde abgesaugt. Beim Waschen löste er sich aber in Ethanol, sodass er in die Mutterlauge gelangte. Diese wurde mit Dichlormethan erweitert und mit Wasser 2x gewaschen. Die organische Phase wurde einrotiert.

Ansatz D war auch ein zweiphasiges System, in dem ein feiner gelber Niederschlag suspendiert war. Dieser löste sich nicht in Ethanol, sodass er abgesaugt werden konnte.

Ansatz B war ein zweiphasiges System; die obere Phase war grün, die untere milchig trüb. Die Reaktionsmischung wurde gewaschen, indem die wässrige Phase durch eine Spritze aus dem Bördelrandglas entnommen wurde, die gleiche Menge Wasser wieder zugegeben wurde und geschüttelt wurde. (Diesen Vorgang zwei mal wiederholt).

Anschließend wurde die Probe in 50ml Ethanol gefällt und abgesaugt (Porengröße 3). Niederschlag mit Ethanol gewaschen.

Ansatz E war auch ein zweiphasiges System; die obere Phase war grün, die untere milchig trüb. Die Reaktionsmischung wurde gewaschen, indem die wässrige Phase durch eine Spritze aus dem Bördelrandglas entnommen wurde, die gleiche Menge Wasser wieder zugegeben wurde und geschüttelt wurde. (Diesen Vorgang zwei mal wiederholt).

Anschließend wurde die Probe in 50ml Ethanol gefällt und abgesaugt (Porengröße 3). Niederschlag mit Ethanol gewaschen. Dabei wird der Niederschlag in die Mutterlauge gesaugt. Also wurde diese mit Dichlormethan erweitert und mit Wasser 2x gewaschen. Die organische Phase wurde einrotiert.

NMR:

Ansatz A: IDB 096

Ansatz B: IDB 097

Ansatz C: IDB 098

Ansatz D: IDB 099

Ansatz E: IDB 100

Ansatz F: IDB 101

Ausbeuten:

Ansatz A: 0,21115g \Rightarrow 120%

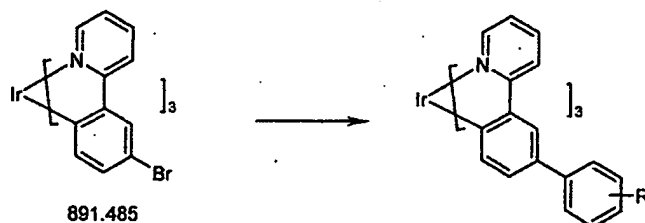
Ansatz B: 0,13055g \Rightarrow 64%

Ansatz C: 0,17085g \Rightarrow 91%

Ansatz D: 0,08043g \Rightarrow 40%

Ansatz E: 0,20780g \Rightarrow 108%

Ansatz F: 0,22355g \Rightarrow 113%

Suzuki-Kupplung von fac-Ir[2-(5-Br-PPy)]₃ mit Boronsäuren

Maßlösung 1:

34 mg (0.15 mmol)
in 300 ml entgastem Toluol

Pd(ac)₂

M = 224.49

Maßlösung 2:

274 mg (0.9 mmol)
in 300 ml entgastem Dioxan

o-Tolylphosphin

M = 304.38

Ansatz:

A

178 mg (0.20 mmol)
102 mg (0.84 mmol) 1.4 eq
268 mg (1.26 mmol)

Ir(5'-Br-2-PhPy)₃ (IDB)

M = 891.485

Benzolboronsäure

M = 121.93

Kaliumphosphat

M = 212.28

3 ml Maßlösung 1

3 ml Maßlösung 2

4 ml Wasser

B

178 mg (0.20 mmol)
139 mg (0.84 mmol) 1.4 eq
268 mg (1.26 mmol)

Ir(5'-Br-2-PhPy)₃ (IDB)

M = 891.485

4-Ethoxy-benzolboronsäure

M = 165.99

Kaliumphosphat

M = 212.28

3 ml Maßlösung 1

3 ml Maßlösung 2

4 ml Wasser

C

178 mg (0.20 mmol)
118 mg (0.84 mmol) 1.4 eq
268 mg (1.26 mmol)

Ir(5'-Br-2-PhPy)₃ (IDB)

M = 891.485

2-Fluorbenzolboronsäure

M = 139.92

Kaliumphosphat

M = 212.28

3 ml Maßlösung 1

3 ml Maßlösung 2

4 ml Wasser

Gelesen und verstanden

Unterschrift(en) des (der) Experimentierenden

Unterschrift (Zeuge)

Datum

Datum

Unterschrift (Zeuge)

Datum

Datum

D		
178 mg (0.20 mmol)	$\text{Ir}(5'\text{-Br-2-PhPy})_3$ (IDB)	M = 891.485
137 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	Mesitylboronsäure	M = 164.01
268 mg (1.26 mmol)	Kaliumphosphat	M = 212.28
3 ml Maßlösung 1		
3 ml Maßlösung 2		
4 ml Wasser		
E		
178 mg (0.20 mmol)	$\text{Ir}(5'\text{-Br-2-PhPy})_3$ (IDB)	M = 891.485
128 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	Bis-C1-benzolboronsäure	M = 149.99
268 mg (1.26 mmol)	Kaliumphosphat	M = 212.28
3 ml Maßlösung 1		
3 ml Maßlösung 2		
4 ml Wasser		
F		
178 mg (0.20 mmol)	$\text{Ir}(5'\text{-Br-2-PhPy})_3$ (IDB)	M = 891.485
133 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	2,4-Difluorbenzolboronsäure	M = 157.91
268 mg (1.26 mmol)	Kaliumphosphat	M = 212.28
3 ml Maßlösung 1		
3 ml Maßlösung 2		
4 ml Wasser		

Boesko

Durchführung:

1. $\text{Ir}(5'\text{-Br-2-PhPy})_3$, die Boronsäure und das Kaliumphosphat wurden wiegelegt und im Schlenkrohr entgast. Dazu wurden die Maßlösungen 1 und 2 und das entgast Wasser gegeben. Über Weichen nach Nühren gelassen.

Aufarbeitung:

Die Ansätze A, C und F waren zweiphasige Systeme in denen ein feiner gelber Feststoff suspendiert war. Dieser wurde abgesaugt. Beim Wäschen löste er sich aber in Ethanol, sodass er in die Mutterlauge gelangte. Diese wurde deshalb mit Diäthylmethylether erweitert und 2x mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde einrehtet.
Ansatz D war auch ein zweiphasiges System in dem ein feiner gelber Niederschlag suspendiert war. Der Niederschlag löste sich nicht in Ethanol, sodass er abgesaugt werden konnte.
Ansatz B war auch ein zweiphasiges System; die obere Phase war grün, die untere milchig weiß. Die Reaktionsmischung wurde gewaschen, indem die wässrige Phase durch eine Spritze aus dem Boddrumgefäß entnommen wurde, die gleiche Menge Wasser wieder zugegeben und geschüttelt wurde (Diesen Vorgang zweimal wiederholt).
Ansatz E war auch ein zweiphasiges System; die obere Phase war grün, die untere milchig weiß. Die Reaktionsmischung wurde gewaschen, indem die wässrige Phase durch eine Spritze aus dem Boddrumgefäß entnommen wurde, die gleiche Menge Wasser wieder zugegeben und geschüttelt wurde (Diesen Vorgang zweimal wiederholt).
Anschließend wurde die Probe in 50 ml Ethanol gefällt und abgesaugt (Porengröße 3). Niederschlag mit Ethanol gewaschen.

Unterschrift(en) des (der) Experimentator(s) (en)

Gelesen und verstanden

Boesko

Datum

Unterschrift (Zeuge)

Datum

Ansatz war auch ein zweiphasiges System: die obere Phase war organisch, die untere wässrig milchig. Die Reaktionsmischung wurde gewaschen. Dabei wurde die wässrige Phase durch eine Spritze aus dem Börschlagglas entnommen. Wurde, die gleiche Menge Wasser wieder zugegeben wurde und geschüttelt. Durch diesen Vorgang wurde 2x wiederholt. Anschließend wurde die Probe in 50 ml Ethanol gefällt und abgesaugt (Porengröße 3). Niederschlag mit Ethanol gewaschen. Dabei wird der Niederschlag in der Nutsche abgesaugt. Derivat wurde dann mit Dichtemessung erweitert und mit Wasser 2x gewaschen. Die organische Phase wurde angetrocknet.

NMR: Ansatz A:

	B	103	096
"	C	103	097
"	D	103	098
"	E	103	099
"	F	103	100
"	G	103	101

Ansichten:

Ansatz A	0,21115 g	$\pm 100\%$ der Theorie	(95%ige Reinheit)
" B	0,13055 g	$\pm 84\%$ "	(98%ige ")
" C	0,17085 g	$\pm 91\%$ "	" "
" D	0,08043 g	$\pm 50\%$ der eingesetzten Edukte	
" E	0,2048 g	$\pm 50\%$ der eingesetzten Edukte	
" F	0,22355 g	$\pm 108\%$ der Theorie	(98%ige Reinheit)
" G	0,22355 g	$\pm 113\%$ der Theorie	(98%ige ")

Unterschrift(en) des (der) Experimentator(s)(en)

Björke

Datum

Gelesen und verstanden

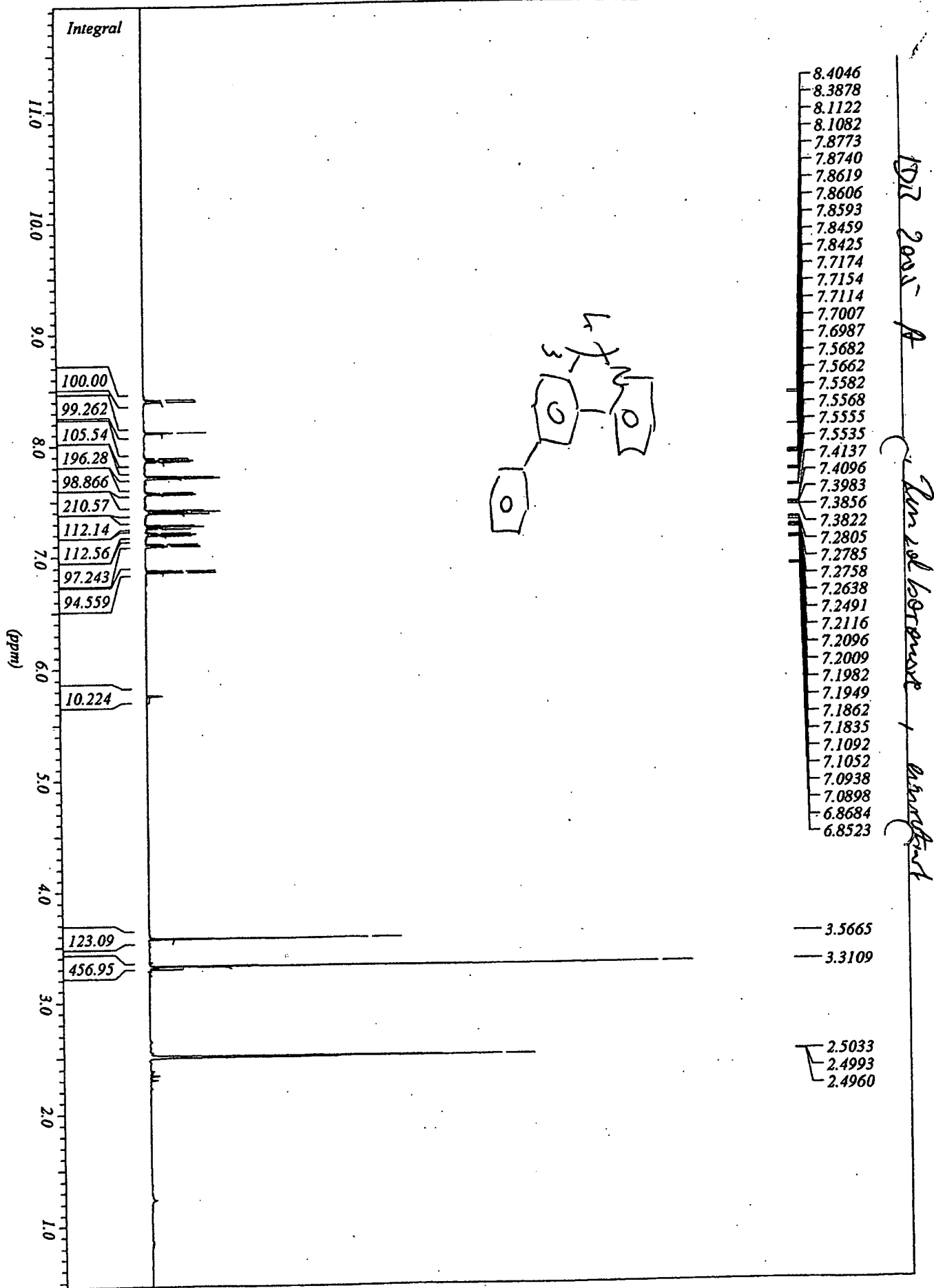
Unterschrift (Zeuge)

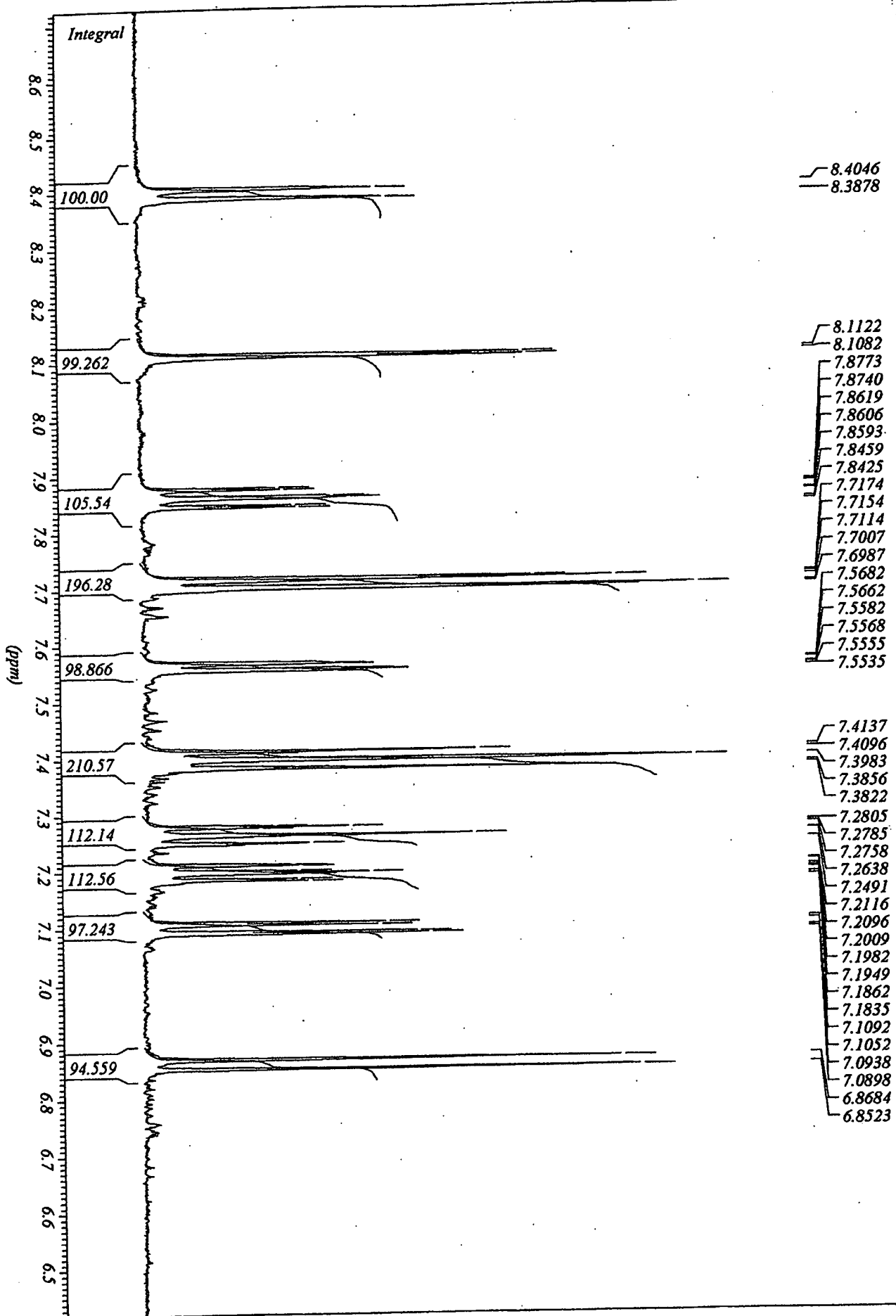
Datum

Datum

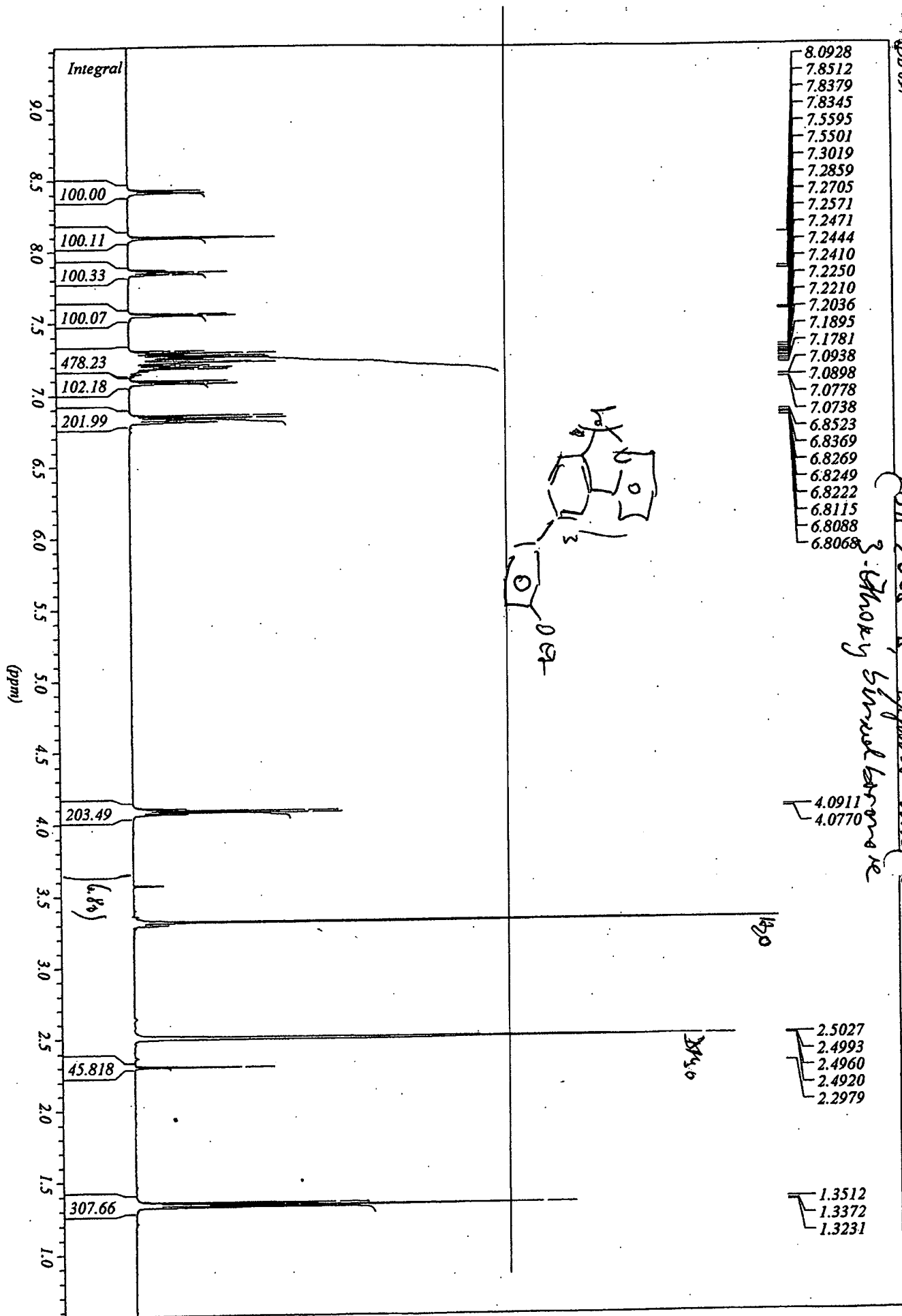
Unterschrift (Zeuge)

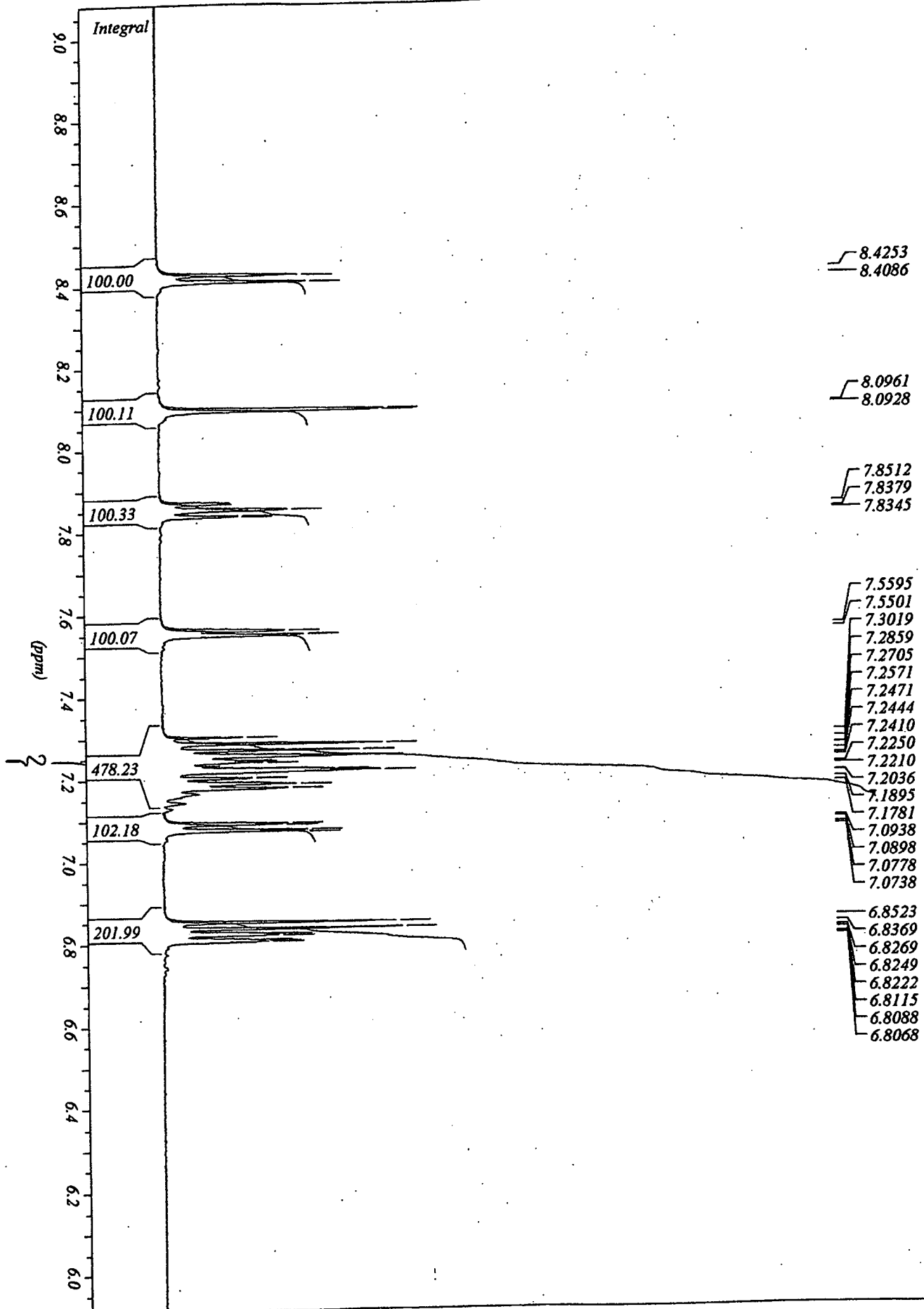
Datum

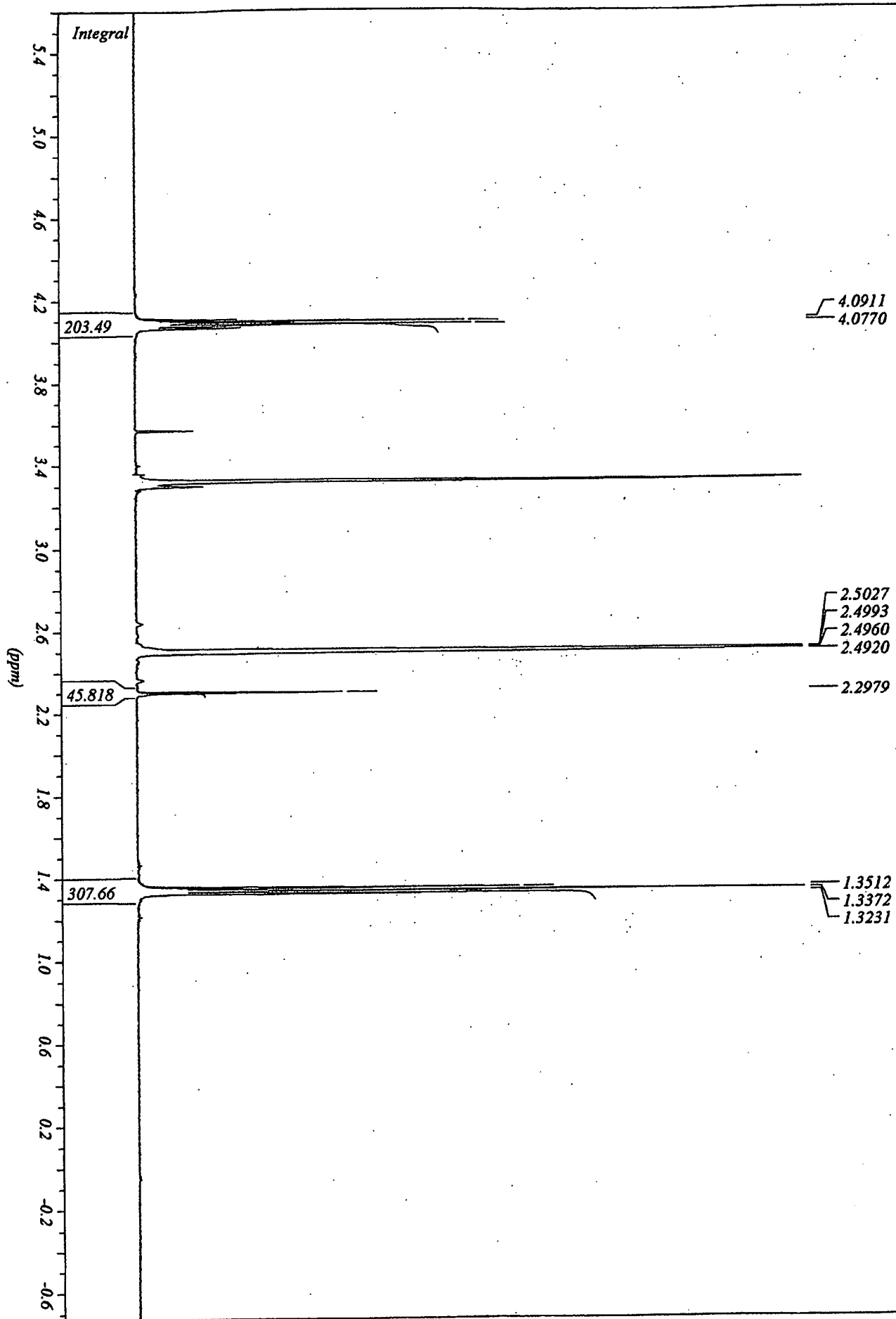




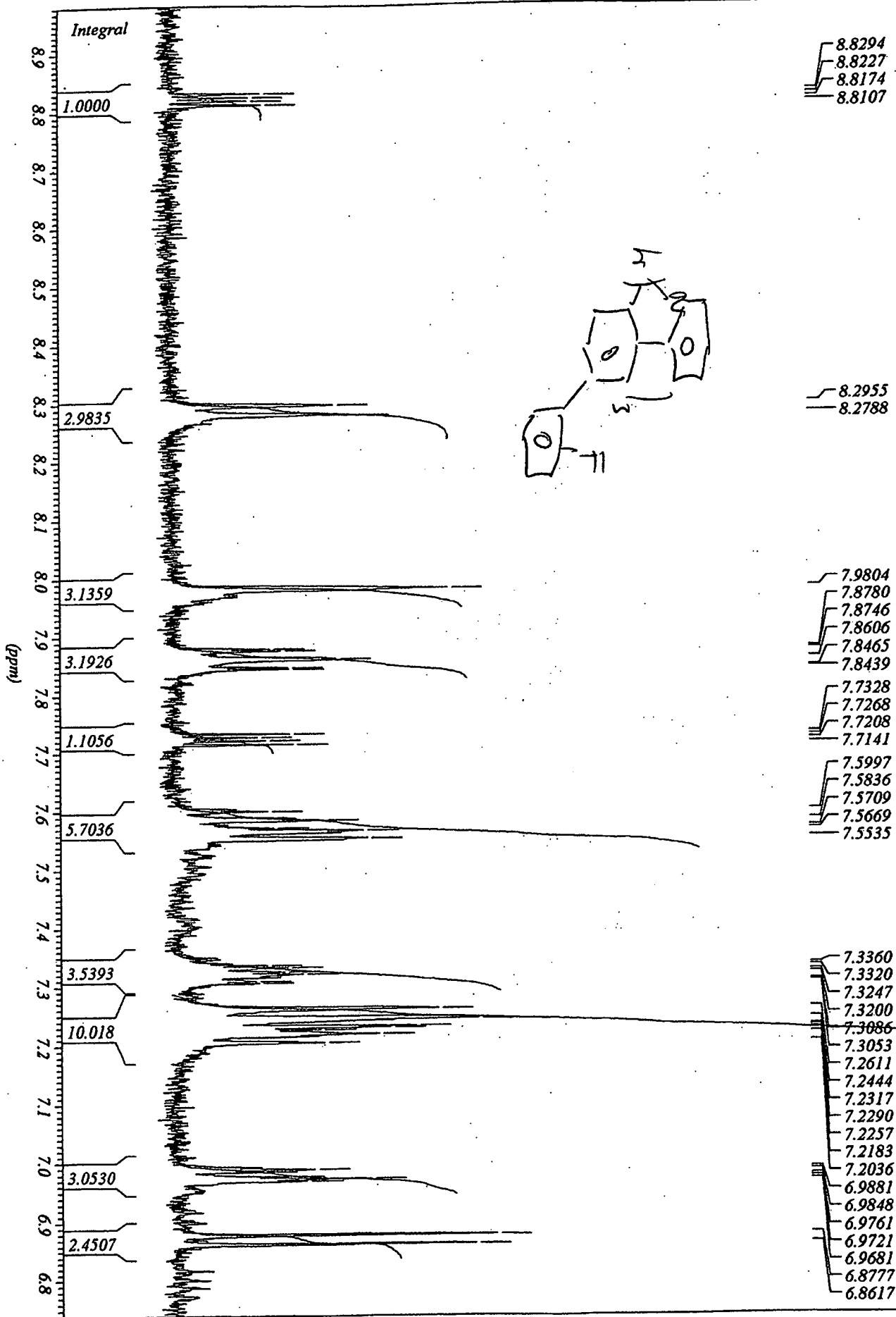
FD-200-2, Exhibit and EMB







IDB 098 weisser feiner "Schnee" in der Probe

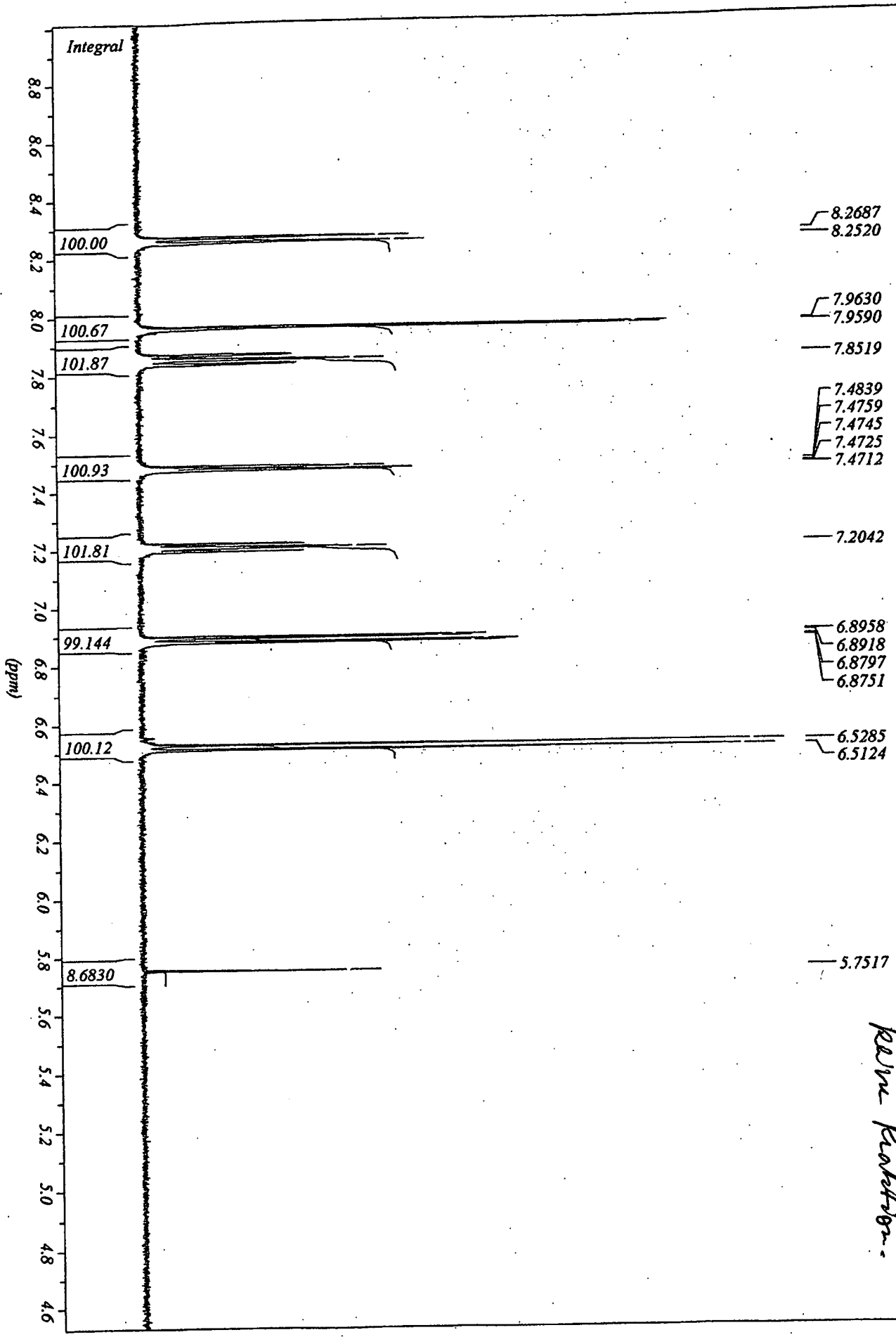


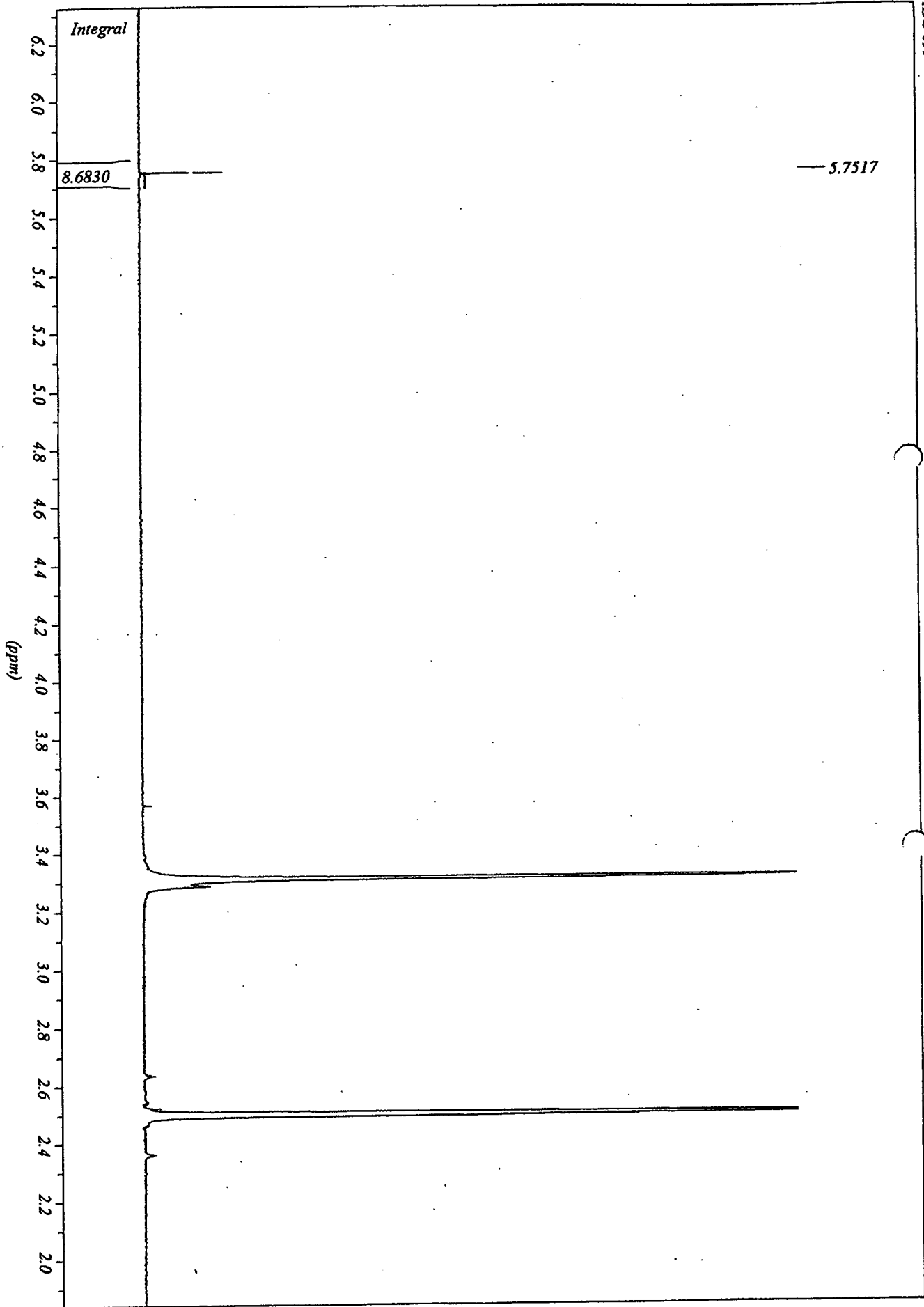
CD 2005 C, 2-Phenylpropanoic acid

IDB 099

10R 2005 D, g-falt C, Rusty Limestone

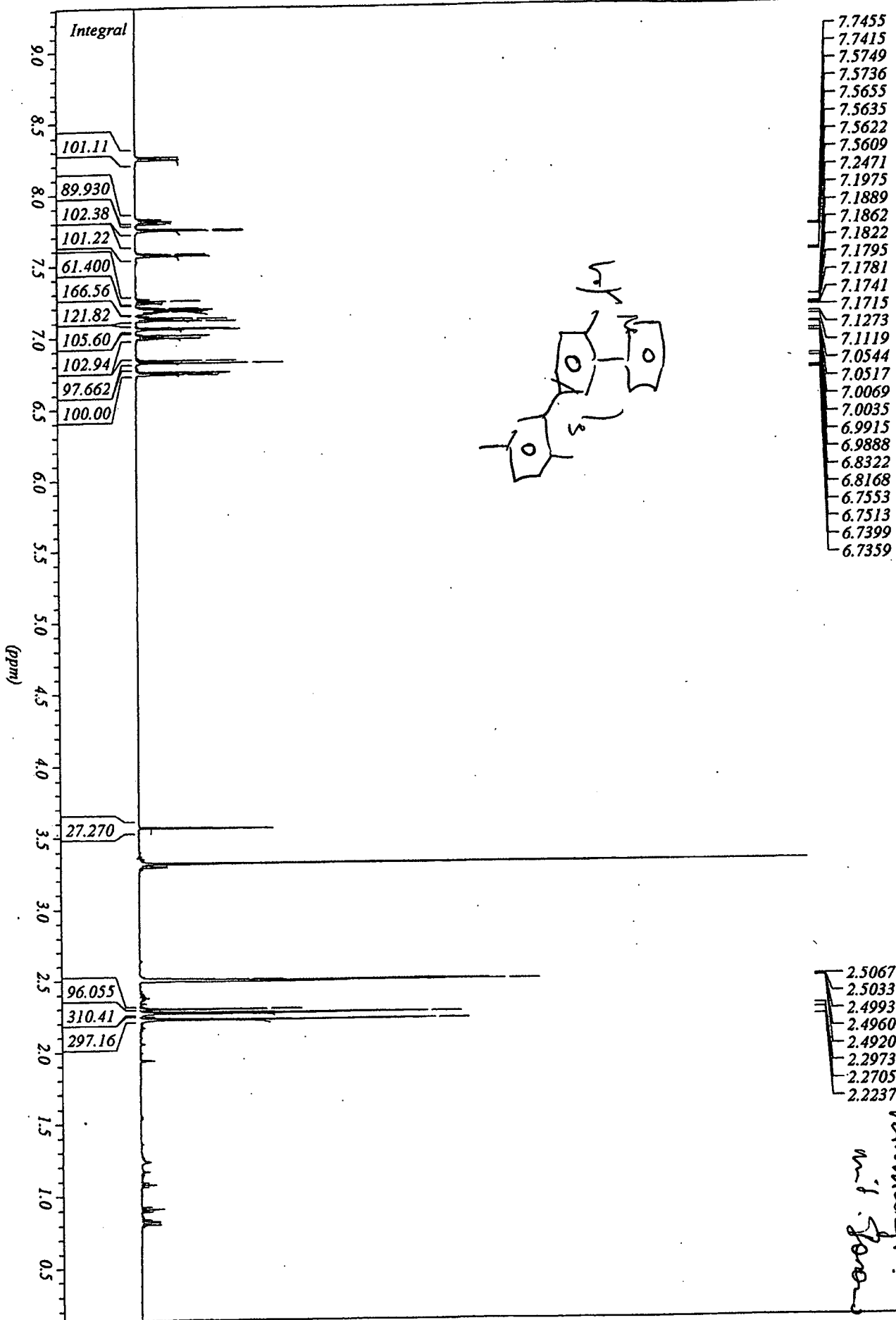
Perm. Radiation



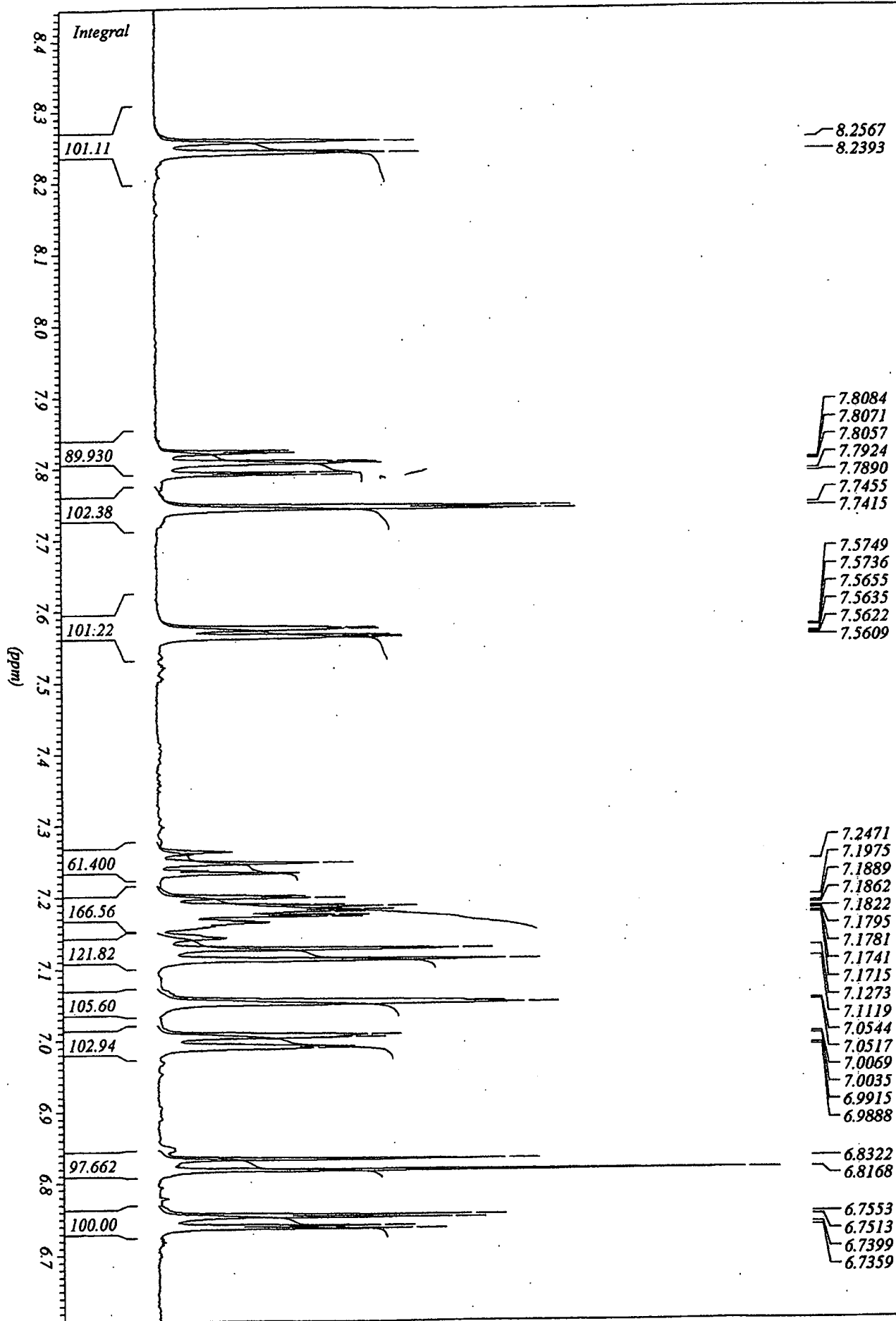


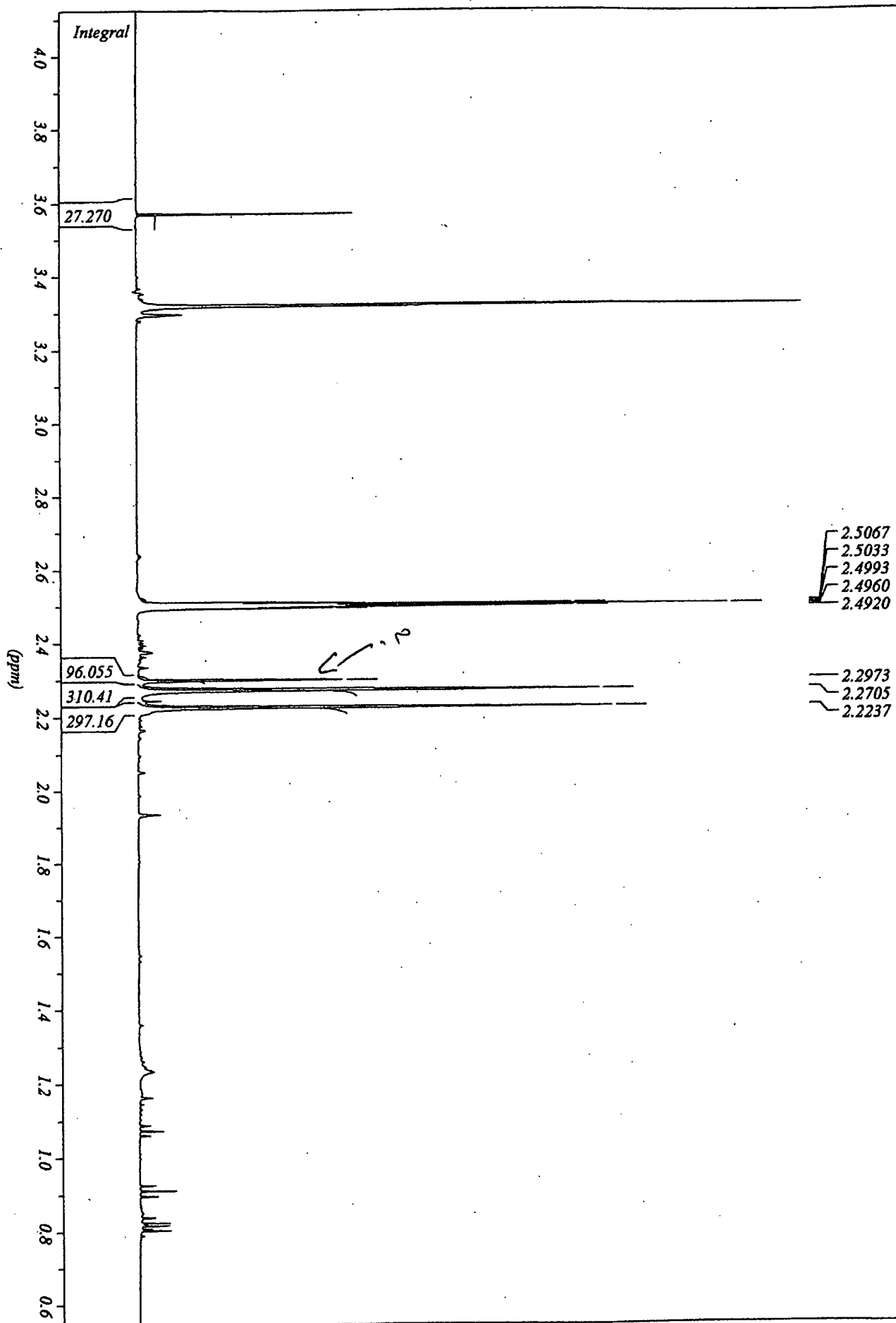
100

DB 205 C, 2,4,6-trimethylphenol structure.

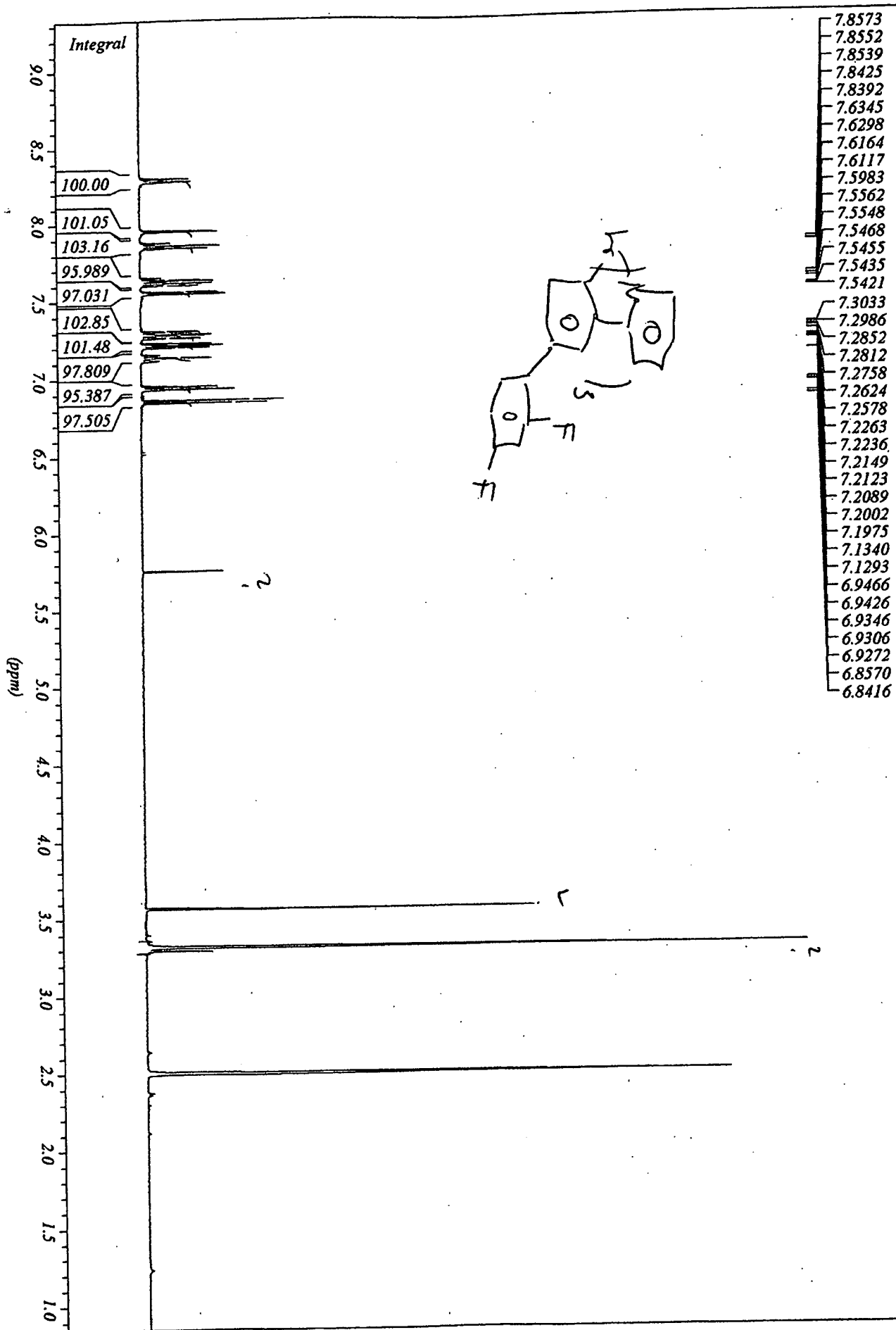


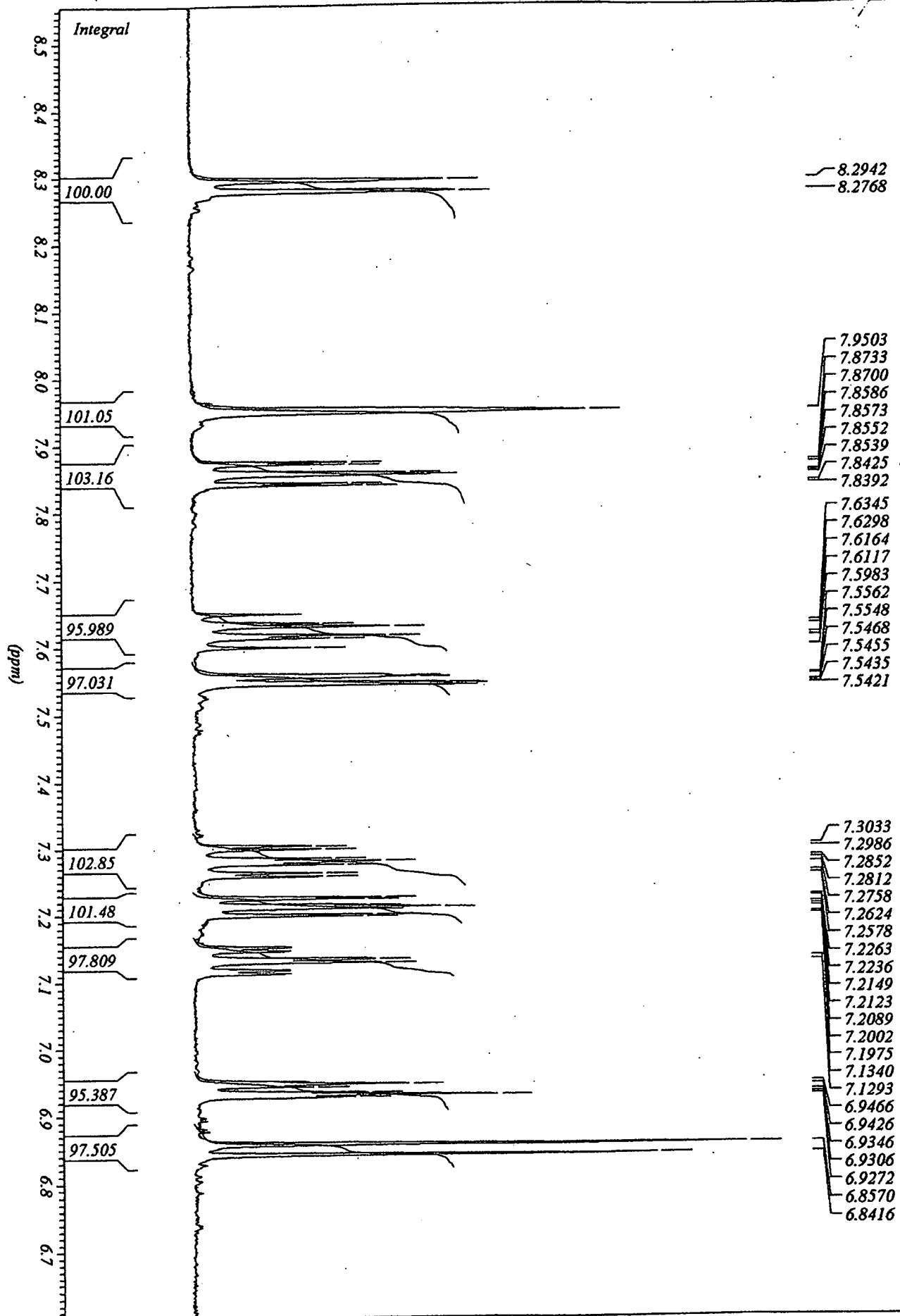
Vanillin
and
formic acid



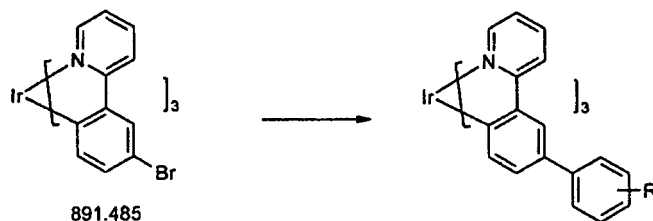


1992-2005 F, d.v. Pinner lived here, and not at





Suzuki-Kupplung von fac-Ir[2-(5-Br-PPy)]₃ mit Bis-C1-benzolboronsäure



Maßlösung 1:

17 mg (0.075 mmol)
in 150 ml entgastem Toluol

Pd(ac)₂

M = 224.49

Maßlösung 2:

137 mg (0.45 mmol)
in 150 ml entgastem Dioxan

o-Tolylphosphin

M = 304.38

Ansatz:

1,78 g (2.0 mmol)

Ir(5'-Br-2-PhPy)₃ (IDB1010)

M = 891.485

1,01 g (6,73 mmol)

Bis-C1-Benzolboronsäure

M = 149.99

2,68 g (12.6 mmol)

Kaliumphosphat

M = 212.28

30 ml Maßlösung 1

30 ml Maßlösung 2

40 ml Wasser

Sicherheitshinweis:

Dioxan nur im Abzug und mit geeigneten Handschuhen händeln.

Aufbau:

250ml 4Halskolben, KPG-Rührer, Stopfen, Ölbad

Durchführung:

Das Ir(5'-Br-2-PPy)₃, die Bis-C1-benzolboronsäure und das Kaliumphosphat wurden im Kolben vorgelegt und der Kolben entgast (3 mal evakuiert und anschließend mit Argon geflutet). Anschließend wurden Maßlösung 1, Maßlösung 2 und das Wasser zugegeben und der Kolben nochmals entgast. Der Ansatz wurde im Nachtlabor aufgebaut und auf ca. 85°C erhitzt (Ölbadtemperatur 90-95°C).

Theoretische Ausbeute:

891,485g liefern 967,25 g

1,78g liefern x

$x = 1,93\text{g}$

Aufarbeitung:

Nach ungefähr 50 h wurde der Ansatz abgekühlt. Die organische Phase abgetrennt und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde auf 500ml Ethanol gegossen, 15min Rühren. Es fiel nichts aus. Deshalb wurde die Lösung einrotiert, bis ein gelber Niederschlag ausfiel. Dieser wurde über eine P4-Fritte abgesaugt, dabei wurde er durch die Fritte in die Saugflasche gesaugt. Also wurde die Mutterlauge komplett einrotiert.

NMR in DMSO (IDB 127)

Ausbeute

1,62g (85% d. Th)

Aufreinigung:

Der Feststoff wurde in ca. 150ml Ethanol ausgerührt, über eine P4-Fritte abgesaugt und getrocknet.

NMR in DMSO (IDB 139)

Ausbeute

1,07g (55% d.Th.)

In der Mutterlauge fiel auch noch Feststoff aus, dieser wurde über eine P4-Fritte abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

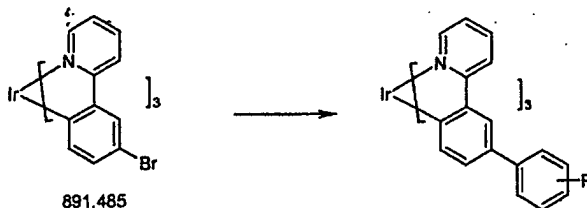
NMR in DMSO (IDB 142)

Ausbeute Mutterlauge

0,3885g \Rightarrow 20% der Theorie

Gesamtausbeute:

1,4585g \Rightarrow 76% der Theorie

Suzuki-Kupplung von $\text{fac-Ir}[\text{2-(6-Br-PPy)}]_3$ mit Bis-C1-benzolboronsäure

Maßlösung 1:

17 mg (0.075 mmol)

 $\text{Pd}(\text{ac})_2$

M = 224.49

In 150 ml entgastem Toluol

Maßlösung 2:

137 mg (0.45 mmol)

o-Tolylphosphin

M = 304.38

In 150 ml entgastem Dioxan

Ansatz:

1,78 g (2.0 mmol)

 $\text{Ir}(\text{5'-Br-2-PhPy})_3$ (IDB1010)

M = 891.485

1,01 g (6.73 mmol)

Bis-C1-Benzolboronsäure

M = 149.99

2,68 g (12.6 mmol)

Kaliumphosphat

M = 212.28

30 ml Maßlösung 1

30 ml Maßlösung 2

40 ml Wasser

Aufbau:

250 ml 4 Halskolben, KPG-Rührer, Stopfen, Ölbad

Bogato

Durchführung:

Das $\text{Ir}(\text{5'-Br-2-PhPy})_3$, die Bis-C1-benzolboronsäure und das Kaliumphosphat wurde im Kolben vorgelegt und der Kolben entgast. Anschließend Maßlg 1 und 2 und Wasser zugegeben und Kolben nochmal entgast. Ansatz im Nachlabor aufgebaut und auf ca. 85°C erhitzt.

Aufarbeitung:

Nach ca. 90 min wurde der Ansatz abgeköhlt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen (vorsicht! Se wird auf 500 ml Ethanol gegeben, 15 min rühren gelassen. Es fied nichts an. Deshalb wurde die Lsg. eintröpfelnd in ein 1000 ml-Niederschlag ausgießen. Dies konnte aber nicht über eine Pl.-Fritte abgelaufen werden, deshalb wurde die Fritte lange komplett emulsiert.

schritt(en) des (der) Experimentator(s) (en)

Gelesen und verstanden

Bogato

Datum

Unterschrift (Zeugnis)

Datum

Datum

Unterschrift (Zeugnis)

Datum

NMR (DB 127) in DMSO

Ausbeute: 1,62g \approx 85% d. Theorie

Aufreinigung:

Der Feststoff wurde in ca. 150ml Ethanol ausgekocht und über eine Al-Fritte abgesaugt. NMR (DB 139 in DMSO)

Ausbeute: 1,07g \approx 55% d. Theorie

Unterschrift(en) des (der) Experimentator(s)(en)

B. G. 10

Datum

Gelesen und verstanden

Unterschrift (Zeuge)

Datum

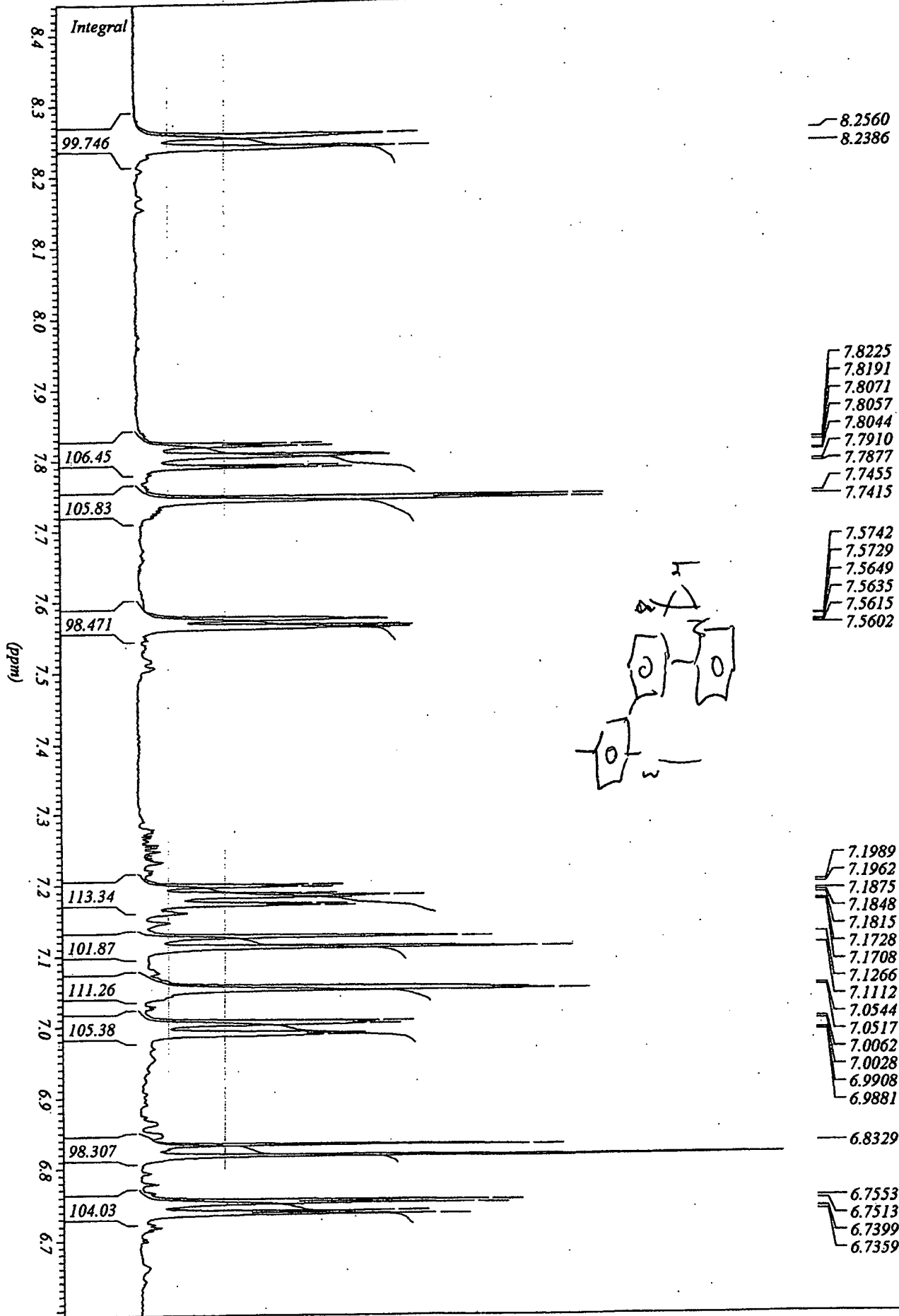
Datum

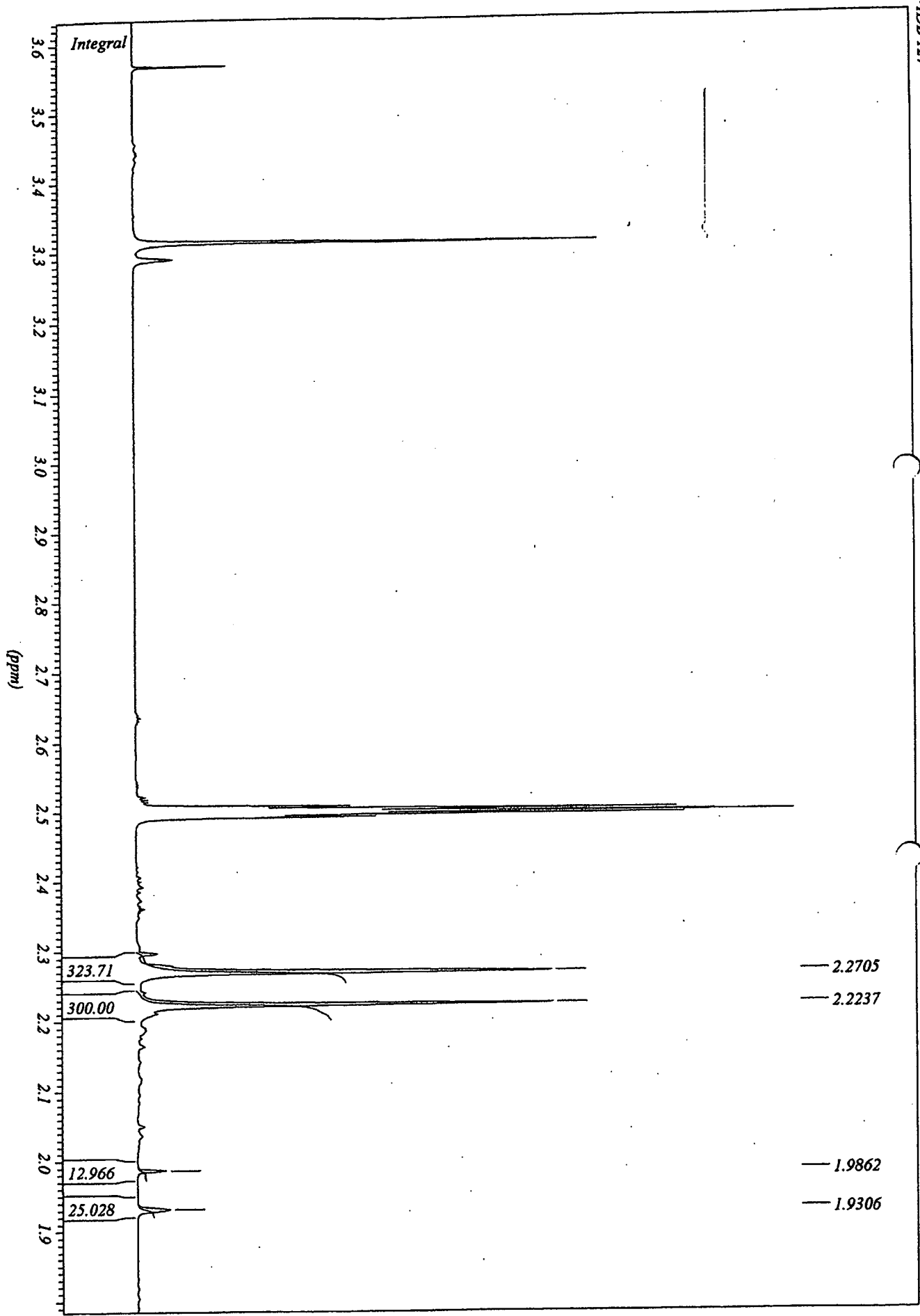
Unterschrift (Zeuge)

Datum

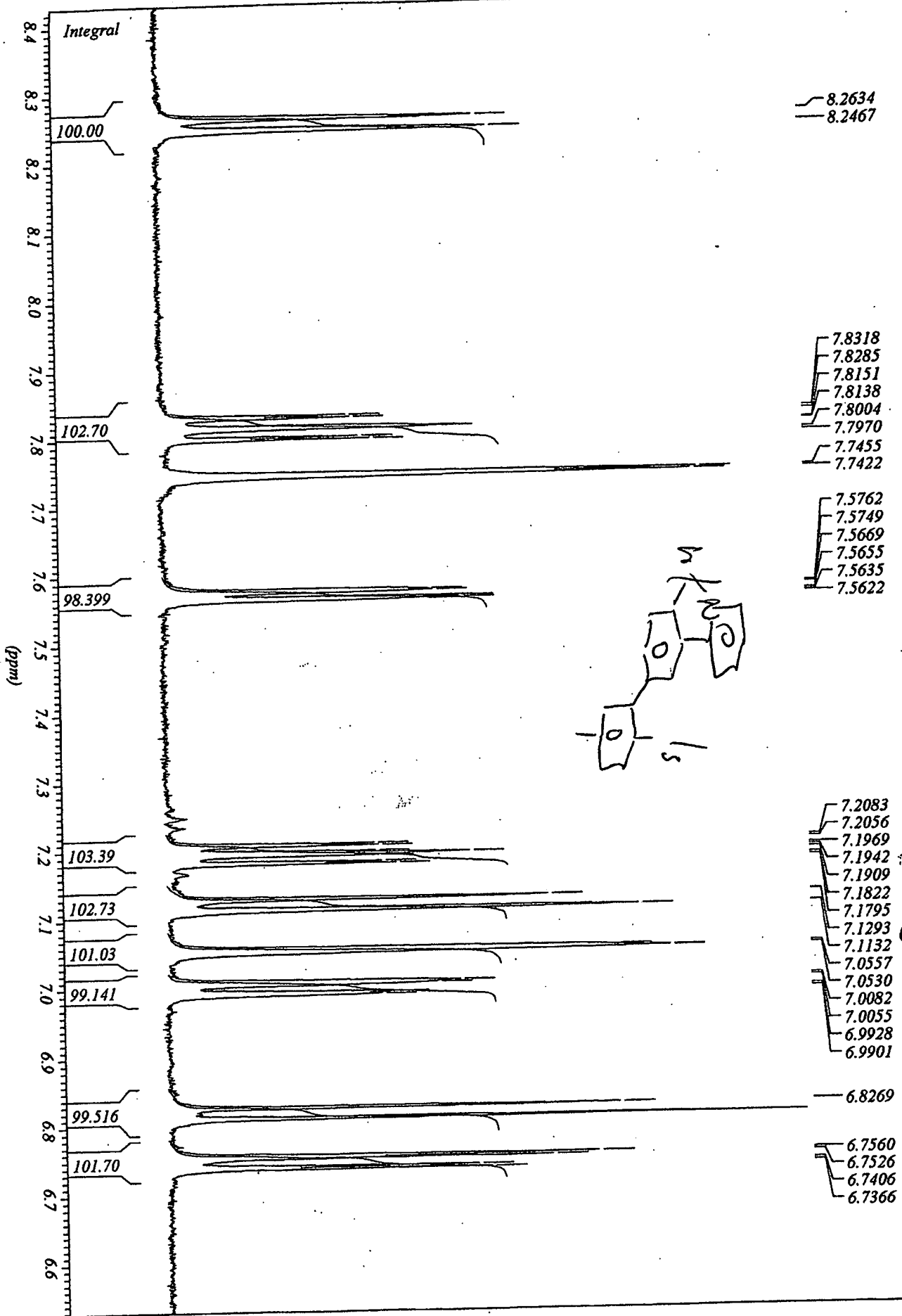
103 2009

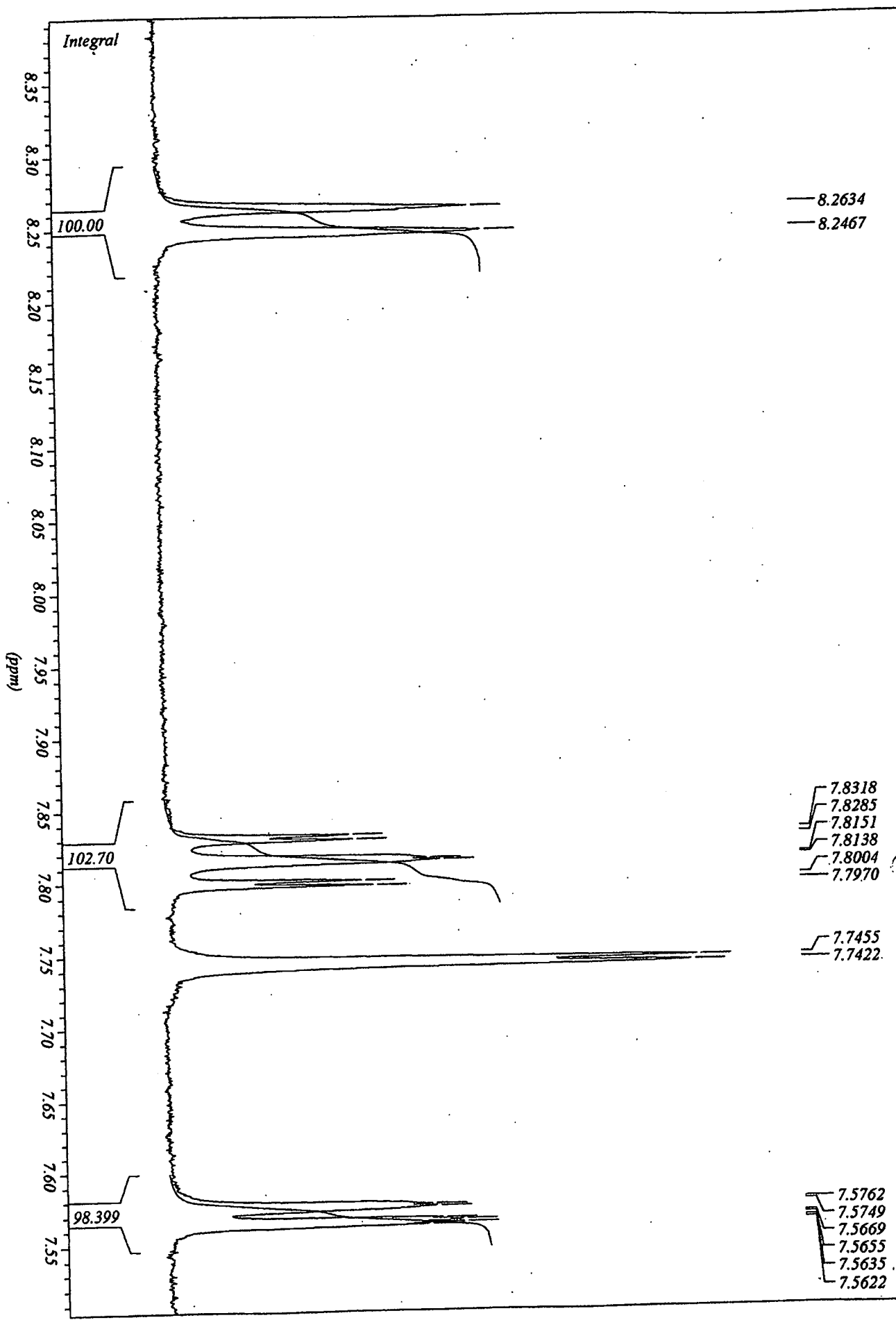
As C-broaden base

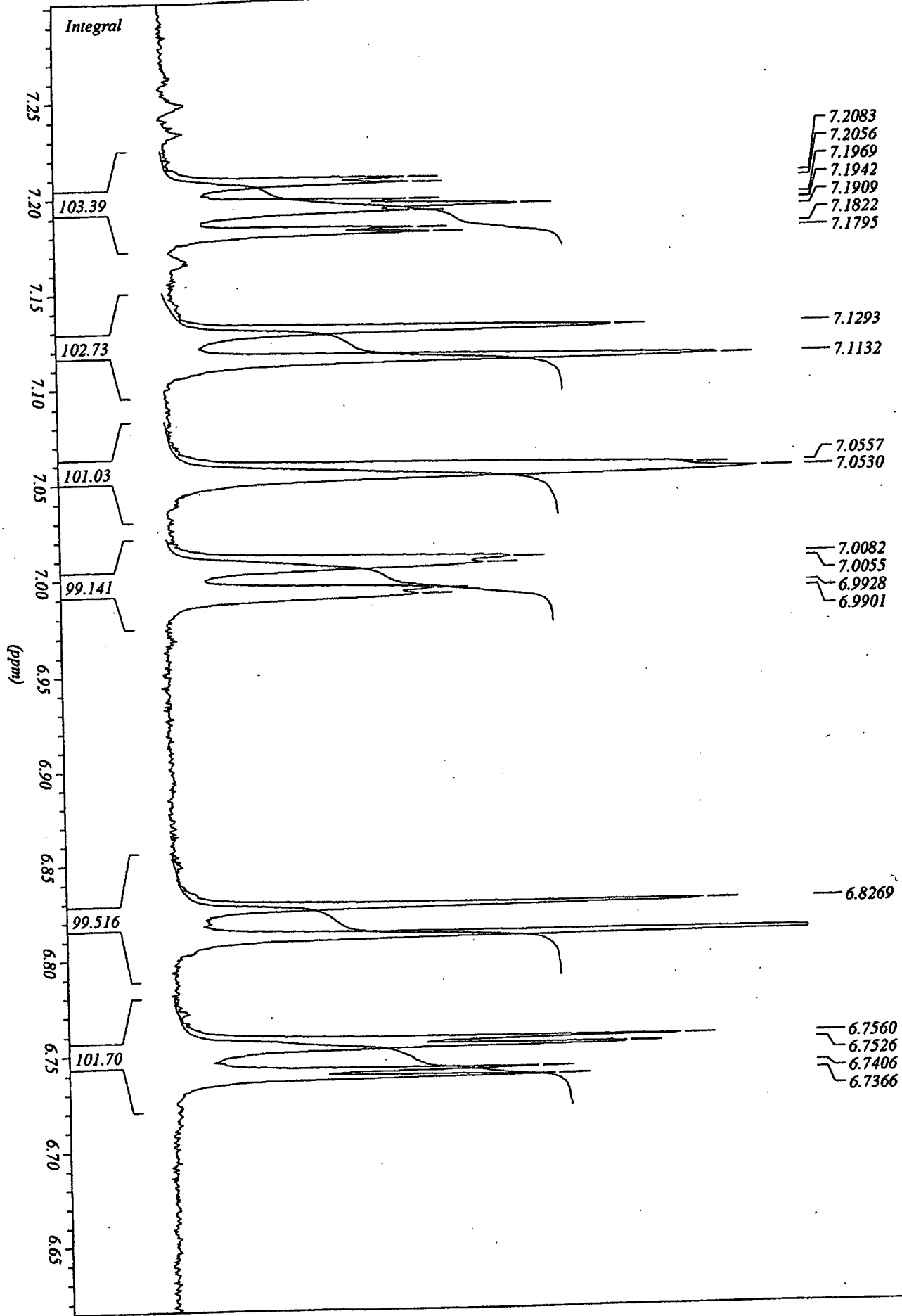


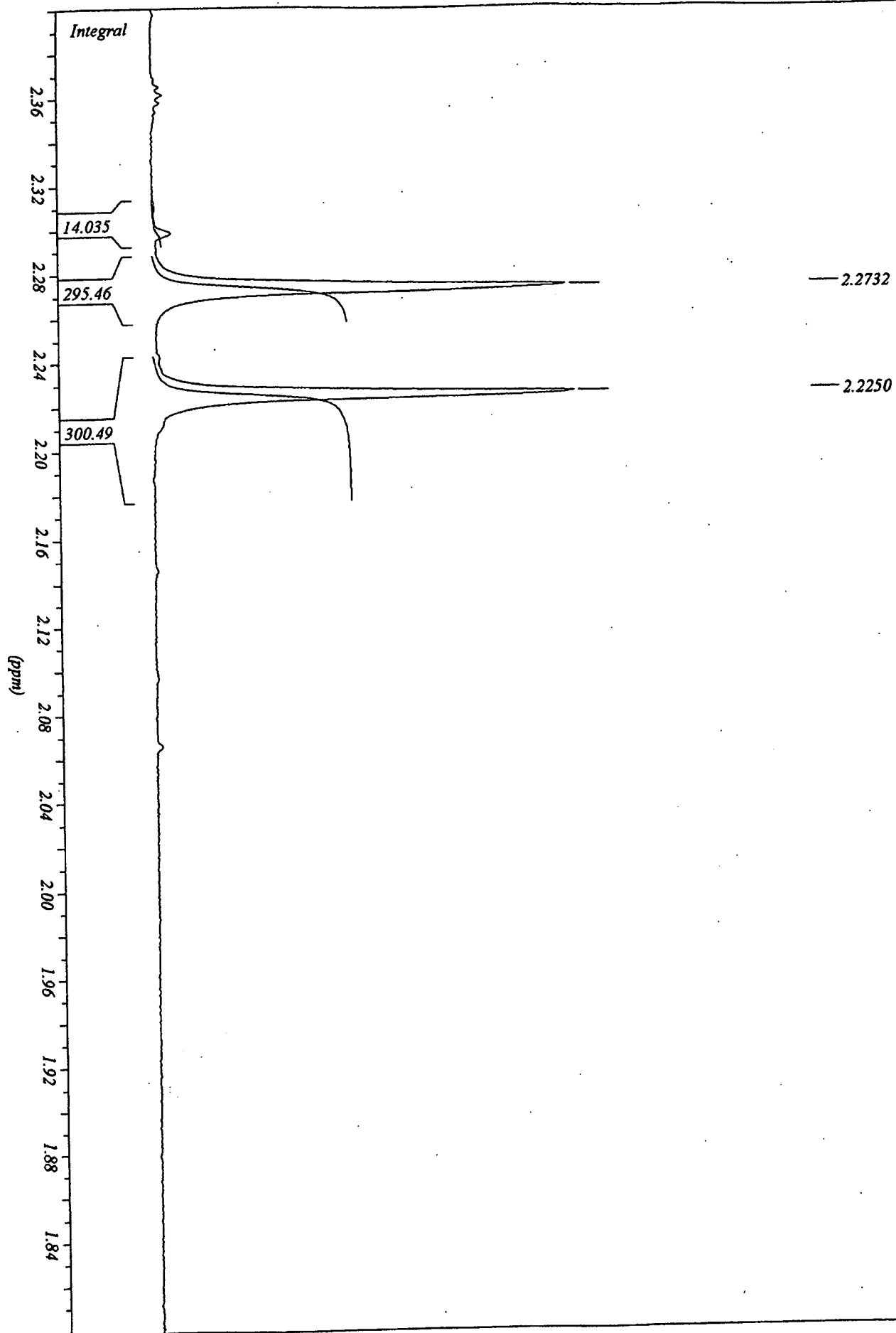


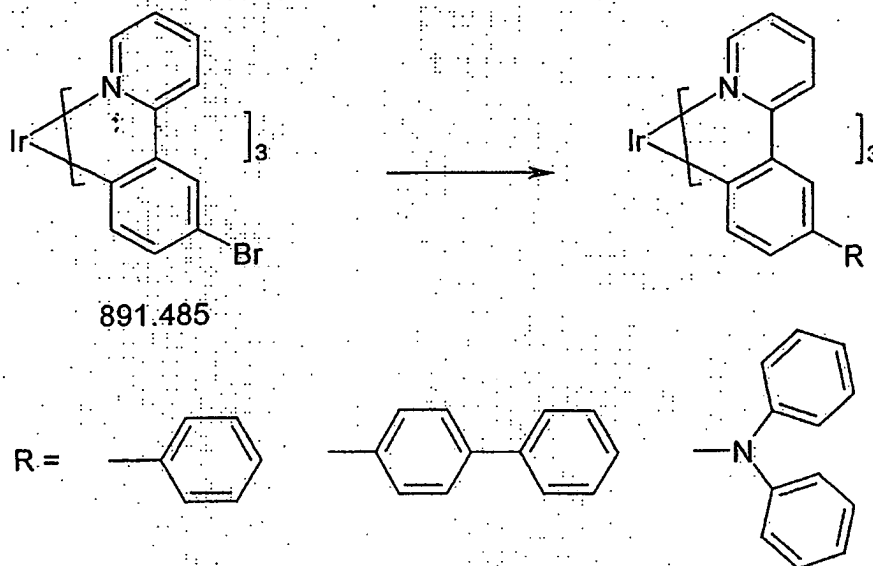
103 20 09 Nussling









Suzuki and Hartwig-Buchwald coupling on fac-Ir[2-(5-Br-PPy)]₃**Start:****End:** → in A + B loss of about 2-3 ml of solvent**Batch:****A: Suzuki coupling**

178 mg (0.2 mmol)	of Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (PHS 3132)	M = 891.485
102 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	of benzeneboronic acid	M = 121.93
3.5 mg (0.003 mmol) 0.5%	of Pd(PPh ₃) ₄	M = 1155.60
174 mg (1.26 mmol) 2.1 eq	of K ₂ CO ₃	M = 138.12
3 ml of dioxane / 2 ml of water		

B: Suzuki coupling

178 mg (0.2 mmol)	of Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (PHS 3132)	M = 891.485
166 mg (0.84 mmol)	of biphenylboronic acid	M = 198.03
3.5 mg (0.003 mmol) 0.5%	of Pd(PPh ₃) ₄	M = 1155.60
174 mg (1.26 mmol) 2.1 eq	of K ₂ CO ₃	M = 138.12
3 ml of dioxane / 2 ml of water		

C: Hartwig-Buchwald reaction

178 mg (0.2 mmol)	of Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (PHS 3132)	M = 891.485
203 mg (1.2 mmol) 2 eq	of diphenylamine	M = 169.23
154 mg (1.6 mmol) 2.7 eq	of NaO-t-Bu	M = 96.11
1.8 mg (0.008 mmol)	of Pd(OAc) ₂	M = 224.51
3 mg (0.016 mmol)	of P(t-Bu) ₃ (2.28 ml)	M = 202.32
5 ml of toluene		

Signature (witness)

Date

[signature]

Date

Signature (witness)

Date

[signature]

Date

PHS 4080A:

Ir(5Br-PhPy)₃, boronic acid, K₂CO₃ and Pd(PPh₃)₄ was degassed in a Schlenk tube, dioxane/water mixture was subsequently added. The reaction mixture was stirred at 80°C over the weekend. (4 days)

PHS 4080B:

Analogous to PHS 4080A

PHS 4080C:

Ir(5Br-2PhPy)₃, amine and NaO-t-Bu degassed in a Schlenk tube, toluene, phosphine and Pd(ac)₂ were subsequently added. The reaction mixture was stirred at 80°C over the weekend. (4 days)

PHS 4078 (work-up)

THF was removed in a rotary evaporator, the residue was washed by stirring with hot methanol. A yellow powder was separated off.

- general laboratory work
- "cleaning up"

Read and understood

Signature(s) of the person(s)
carrying out the experiments

.....
Signature (witness)

.....
Date

[signature].....
Date

.....
Signature (witness)

.....
Date

[signature].....
Date

March 5, 2001

PHS 4080 (work-up)

- A: The reaction mixture was stirred into water and filtered off with suction via a D4 glass frit, washed with water and ethanol. The fine yellow solid was dried at 70°C, 0 mbar in a drying cabinet.
- B: Analogous to A residue: fine yellow solid.
- C: Analogous to A residue: fine, orange solid.

Read and understood

Signature(s) of the person(s)
carrying out the experiments

.....
Signature (witness)

.....
Date

.....
[signature]

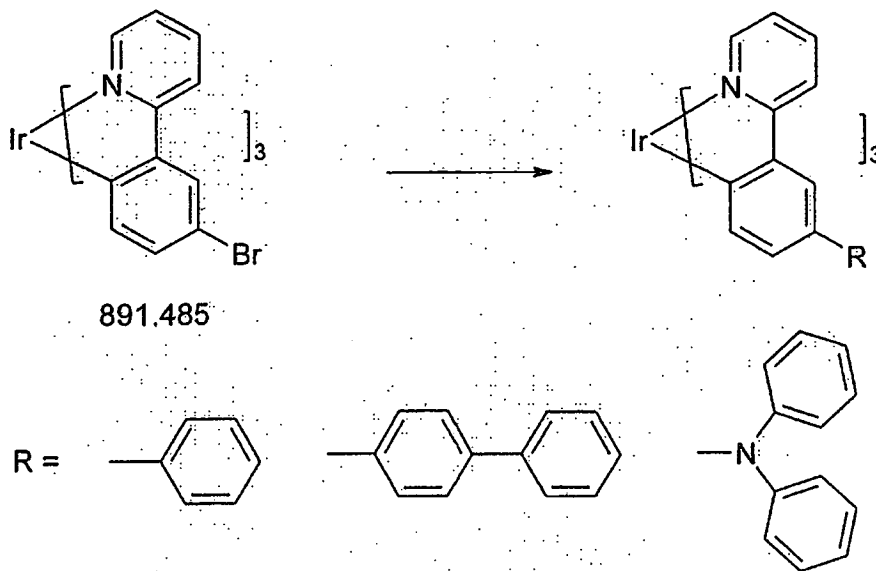
.....
Date

.....
Signature (witness)

.....
Date

.....
[signature]

.....
Date

Suzuki and Hartwig-Buchwald coupling on fac-Ir[2-(5-Br-PPy)]₃**Start:****End:**

→ in A + B loss of about 2-3 ml of solvent

Batch:**A: Suzuki coupling**

178 mg (0.2 mmol)	of Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (PHS 3132)	M = 891.485
102 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	of benzenboronic acid	M = 121.93
3.5 mg (0.003 mmol) 0.5%	of Pd(PPh ₃) ₄	M = 1155.60
174 mg (1.26 mmol) 2.1 eq	of K ₂ CO ₃	M = 138.12
3 ml of dioxane / 2 ml of water		

B: Suzuki coupling

178 mg (0.2 mmol)	of Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (PHS 3132)	M = 891.485
166 mg (0.84 mmol)	of biphenylboronic acid	M = 198.03
3.5 mg (0.003 mmol) 0.5%	of Pd(PPh ₃) ₄	M = 1155.60
174 mg (1.26 mmol) 2.1 eq	of K ₂ CO ₃	M = 138.12
3 ml of dioxane / 2 ml of water		

C: Hartwig-Buchwald reaction

178 mg (0.2 mmol)	of Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (PHS 3132)	M = 891.485
203 mg (1.2 mmol) 2 eq	of diphenylamine	M = 169.23
154 mg (1.6 mmol) 2.7 eq	of NaO-t-Bu	M = 96.11
1.8 mg (0.008 mmol)	of Pd(OAc) ₂	M = 224.51
3 mg (0.016 mmol)	of P(t-Bu) ₃ (2.28 ml)	M = 202.32
5 ml of toluene		

Procedure:**A, B: Suzuki couplings**

Introduce Ir(5'-Br-2-PhPy)₃, the boronic acid, the K₂CO₃ and the Pd(PPh₃)₄ into a Schlenk tube and degas. Add the degassed dioxane / water mixture. Heat to 80°C, stir very well since two-phase reaction.

Work-up:

- reaction mixture (yellow) added to water and stirred
- filtered off with suction via glass frit
- washed with water and ethanol
- yellow, fine solid: **A** 131 mg → **64.7% yield** (1014.539 g/mol)
- B** 250 mg → **100.5% yield** (1242.839 g/mol)

C: Hartwig-Buchwald coupling

Introduce Ir(5'-Br-2-PhPy)₃, the amine and the Na-O-t-Bu (weigh out quickly since hygroscopic!) into a Schlenk tube and degas. Add the degassed toluene. Then add the phosphine (one small droplet) and only then the Pd(ac)₂. Heat to 80°C.

Work-up:

- reaction mixture (orange) added to water and stirred
- filtered off with suction via glass frit
- washed with water and ethanol
- orange, fine solid: 207 mg → **89.6% yield** (1156.439 g/mol)

IDB 2005

Suzuki coupling of fac-Ir[2-(5-Br-PPy)]₃ to boronic acids



Standard solution 1:

34 mg (0.15 mmol)	of Pd(ac) ₂	M = 224.49
in 300 ml of degassed toluene		

Standard solution 2:

274 mg (0.9 mmol)	of o-tolylphosphine	M = 304.38
in 300 ml of degassed dioxane		

Batch:

A

178 mg (0.20 mmol)	of Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (IDB)	M = 891.485
102 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	of benzeneboronic acid	M = 121.93
268 mg (1.26 mmol)	of potassium phosphate	M = 212.28
3 ml of standard solution 1		
3 ml of standard solution 2		
4 ml of water		

B

178 mg (0.20 mmol)	of Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (IDB)	M = 891.485
139 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	of 3-ethoxybenzeneboronic acid	M = 165.99
268 mg (1.26 mmol)	of potassium phosphate	M = 212.28
3 ml of standard solution 1		
3 ml of standard solution 2		
4 ml of water		

C

178 mg (0.20 mmol)	of Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (IDB)	M = 891.485
118 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	of 2-fluorobenzeneboronic acid	M = 165.99
268 mg (1.26 mmol)	of potassium phosphate	M = 212.28
3 ml of standard solution 1		
3 ml of standard solution 2		
4 ml of water		

D

178 mg (0.20 mmol)	of Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (IDB)	M = 891.485
137 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	of mesitylboronic acid	M = 164.01
268 mg (1.26 mmol)	of potassium phosphate	M = 212.28
3 ml of standard solution 1		
3 ml of standard solution 2		
4 ml of water		

E

178 mg (0.20 mmol)	of Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (IDB)	M = 891.485
126 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	of bis-C1-benzeneboronic acid	M = 149.99
268 mg (1.26 mmol)	of potassium phosphate	M = 212.28
3 ml of standard solution 1		
3 ml of standard solution 2		
4 ml of water		

F

178 mg (0.20 mmol)	of Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (IDB)	M = 891.485
133 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	of 2,4-difluorobenzeneboronic acid	M = 157.91
268 mg (1.26 mmol)	of potassium phosphate	M = 212.28
3 ml of standard solution 1		
3 ml of standard solution 2		
4 ml of water		

Procedure:

Ir(5'-Br-2-PhPy)₃, the boronic acid and the potassium phosphate introduced into a Schlenk tube and degassed. Standard solution 1, standard solution 2 and the degassed water are added. Heated to 85°C.

Left to stir over the weekend.

Work-up:

Batches A, C and F were two-phase systems in which a fine yellow precipitate was suspended. The latter was filtered off with suction. During washing, however, it dissolved in ethanol, meaning that it entered the mother liquor. The latter was extended with dichloromethane and washed 2x with water. The organic phase was evaporated in a rotary evaporator.

Batch D was also a two-phase system in which a fine yellow precipitate was suspended. The latter did not dissolve in ethanol, meaning that it could be filtered off with suction.

Batch B was a two-phase system; the upper phase was green, the lower phase was milky. The reaction mixture was washed by removing the aqueous phase from the beaded-rim bottle by means of a syringe, adding the same amount of water again and shaking the mixture. (This operation repeated twice.)

The sample was subsequently precipitated in 50 ml of ethanol and filtered off with suction (pore size 3). Precipitate washed with ethanol.

Batch E was also a two-phase system; the upper phase was green, the lower phase was milky. The reaction mixture was washed by removing the aqueous phase from the beaded-rim bottle by means of a syringe, adding the same amount of water again and shaking the mixture. (This operation repeated twice.)

The sample was subsequently precipitated in 50 ml of ethanol and filtered off with suction (pore size 3). Precipitate washed with ethanol. During this operation, the precipitate is sucked into the mother liquor. The latter was thus extended with dichloromethane and washed 2x with water. The organic phase was evaporated in a rotary evaporator.

NMR:

Batch A: IDB 096

Batch B: IDB 097

Batch C: IDB 098

Batch D: IDB 099

Batch E: IDB 100

Batch F: IDB 101

Yields:

Batch A: 0.21115 g \Rightarrow 120%

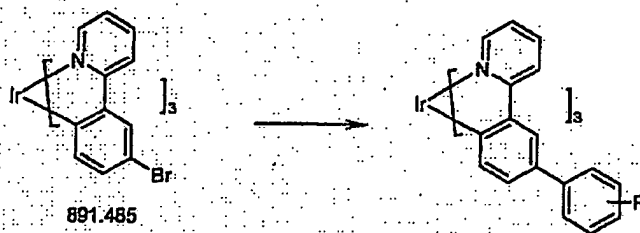
Batch B: 0.13055 g \Rightarrow 64%

Batch C: 0.17085 g \Rightarrow 91%

Batch D: 0.08043 g \Rightarrow 40%

Batch E: 0.20780 g \Rightarrow 108%

Batch F: 0.22355 g \Rightarrow 113%

Suzuki coupling of fac-Ir[2-(5-Br-PPy)]₃ to boronic acids**Standard solution 1:**

34 mg (0.15 mmol)
in 300 ml of degassed toluene

of Pd(ac)₂

M = 224.49

Standard solution 2:

274 mg (0.9 mmol)
in 300 ml of degassed dioxane

of o-tolylphosphine

M = 304.38

Batch:**A**

178 mg (0.20 mmol)
102 mg (0.84 mmol) 1.4 eq
268 mg (1.26 mmol)
3 ml of standard solution 1
3 ml of standard solution 2
4 ml of water

of Ir(5'-Br-2-PhPy)₃ (IDB)

of benzenboronic acid

of potassium phosphate

M = 891.485

M = 121.93

M = 212.28

B

178 mg (0.20 mmol)
139 mg (0.84 mmol) 1.4 eq
268 mg (1.26 mmol)
3 ml of standard solution 1
3 ml of standard solution 2
4 ml of water

of Ir(5'-Br-2-PhPy)₃ (IDB)

of 4-ethoxybenzenboronic acid

of potassium phosphate

M = 891.485

M = 165.99

M = 212.28

C

178 mg (0.20 mmol)
118 mg (0.84 mmol) 1.4 eq
268 mg (1.26 mmol)
3 ml of standard solution 1
3 ml of standard solution 2
4 ml of water

of Ir(5'-Br-2-PhPy)₃ (IDB)

of 2-fluorobenzenboronic acid

of potassium phosphate

M = 891.485

M = 165.99

M = 212.28

Read and understood

Signature(s) of the person(s)
carrying out the experiments

Signature (witness)

Date

[signature]

Date

Signature (witness)

Date

Date

D

178 mg (0.20 mmol)	of Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (IDB)	M = 891.485
137 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	of mesitylboronic acid	M = 164.01
268 mg (1.26 mmol)	of potassium phosphate	M = 212.28
3 ml of standard solution 1		
3 ml of standard solution 2		
4 ml of water		

E

178 mg (0.20 mmol)	of Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (IDB)	M = 891.485
126 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	of bis-C1-benzeneboronic acid	M = 149.99
268 mg (1.26 mmol)	of potassium phosphate	M = 212.28
3 ml of standard solution 1		
3 ml of standard solution 2		
4 ml of water		

F

178 mg (0.20 mmol)	of Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (IDB)	M = 891.485
133 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	of 2,4-difluorobenzeneboronic acid	M = 157.91
268 mg (1.26 mmol)	of potassium phosphate	M = 212.28
3 ml of standard solution 1		
3 ml of standard solution 2		
4 ml of water		

Procedure:

Ir(5'-Br-2-PhPy)₃, the boronic acid and the potassium phosphate introduced into a Schlenk tube and degassed. Standard solutions 1 and 2 and the degassed water were added. Left to stir over the weekend.

Work-up:

Batches A, C and F were two-phase systems in which a fine yellow solid was suspended. The latter was filtered off with suction. During washing, however, it dissolved in ethanol, meaning that it entered the mother liquor. The latter was therefore extended with dichloromethane and washed 2x with water. The organic phase was evaporated in a rotary evaporator.

Batch D was also a two-phase system in which a fine yellow precipitate was suspended. The precipitate did not dissolve in ethanol, meaning that it could be filtered off with suction.

Batch B was also a two-phase system; the upper phase was green, the lower phase was milky. The reaction mixture was washed by removing the aqueous phase from the beaded-rim container by means of a syringe, adding the same amount of water again and shaking the mixture. (This operation repeated twice.)

The sample was subsequently precipitated in 50 ml of ethanol and filtered off with suction (pore size 3). Precipitate washed with ethanol.

**Signature(s) of the person(s)
carrying out the experiments**

Read and understood

[signature]

Date

Signature (witness)

Date

Batch E was also a two-phase system; the upper phase was green, the lower phase was milky. The reaction mixture was washed by removing the aqueous phase from the beaded-rim bottle by means of a syringe, adding the same amount of water again and shaking the mixture. This operation was repeated 2x.) The sample was subsequently precipitated in 50 ml of ethanol and filtered off with suction (pore size 3). Precipitate washed with ethanol. During this operation, the precipitate is sucked into the mother liquor. The latter was therefore extended with dichloromethane and washed 2x with water. The organic phase was evaporated in a rotary evaporator.

NMR:

Batch A: IDB 096

- " B: IDB 097
- " C: IDB 098
- " D: IDB 099
- " E: IDB 100
- " F: IDB 101

Yields:

Batch A: 0.21115 g □ 120% of theory (95% purity)

- " B: 0.13055 g □ 64% " (98% ")
- " C: 0.17085 g □ 91% " "
- " D: 0.08043 g □ 50% of the starting material employed
- " E: 0.2078 g □ 108% of theory (98% purity)
- " F: 0.22355 g □ 113% of theory (98% ")

**Signature(s) of the person(s)
carrying out the experiments**

Read and understood

[signature]

Date

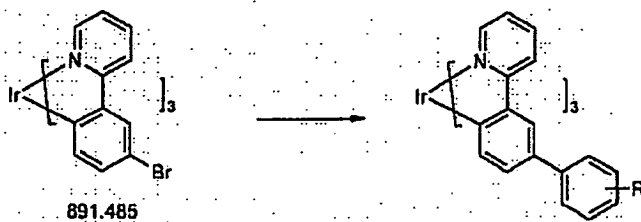
.....
Signature (witness)

Date

.....
Date

.....
Signature (witness)

Date

Suzuki coupling of fac-Ir[2-(5-Br-PPy)]₃ to bis-C1-benzeneboronic acid**Standard solution 1:**

17 mg (0.075 mmol)

of Pd(ac)₂

M = 224.49

in 150 ml of degassed toluene

Standard solution 2:

137 mg (0.45 mmol)

of o-tolylphosphine

M = 304.38

in 150 ml of degassed dioxane

Batch:

1.78 g (2.0 mmol)

of Ir(5'-Br-2-PhPy)₃ (IDB1010)

M = 891.485

1.01 g (6.73 mmol)

of bis-C1-benzeneboronic acid

M = 149.99

2.68 g (12.6 mmol)

of potassium phosphate

M = 212.28

30 ml of standard solution 1

30 ml of standard solution 2

40 ml of water

Safety note:

Only handle dioxane in a fume hood and with suitable gloves.

Set-up:

250 ml four-necked flask, precision glass stirrer, stopper, oil bath

Procedure:

The Ir(5'-Br-2-PPy)₃, the bis-C1-benzeneboronic acid and the potassium phosphate were introduced into the flask, and the flask was degassed (evacuated 3 times and subsequently flushed with argon). Standard solution 1, standard solution 2 and the water were subsequently added, and the flask was degassed again. The batch was set up in the night laboratory and heated to about 85°C (oil-bath temperature 90-95°C).

Theoretical yield:

891.485 g give 967.25 g
1.78 g give x
x = 1.93 g

Work-up:

After approximately 50 h, the batch was cooled. The organic phase separated off and washed by shaking a number of times with water. The organic phase was poured into 500 ml of ethanol, stirring for 15 min. Nothing precipitated. The solution was therefore evaporated in a rotary evaporator until a yellow precipitate formed. The latter was filtered off with suction through a P4 frit, during which it was sucked into the suction bottle through the frit. The mother liquor was therefore evaporated to dryness in a rotary evaporator.

NMR in DMSO (IDB 127)**Yield**

1.62 g (85% of theory)

Purification:

The solid was washed by stirring in about 150 ml of ethanol, filtered off with suction through a P4 frit and dried.

NMR in DMSO (IDB 139)**Yield**

1.07 g (55% of theory)

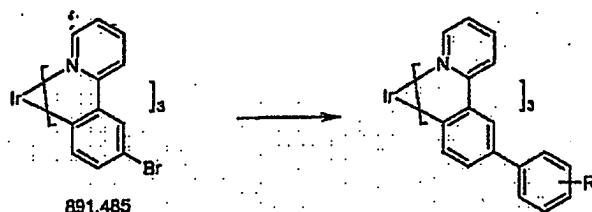
Further solid also precipitated in the mother liquor and was filtered off with suction through a P4 frit, washed with ethanol and dried.

NMR in DMSO (IDB 142)**Mother-liquor yield**

0.3885 g \Rightarrow 20% of theory

Total yield:

1.4585 g \Rightarrow 76% of theory

Suzuki coupling of fac-Ir[2-(5-Br-PPy)]₃ to bis-C1-benzeneboronic acid**Standard solution 1:**

17 mg (0.075 mmol)
in 150 ml of degassed toluene

of Pd(ac)₂

M = 224.49

Standard solution 2:

137 mg (0.45 mmol)
in 150 ml of degassed dioxane

of o-tolylphosphine

M = 304.38

Batch:

1.78 g (2.0 mmol)

of Ir(5'-Br-2-PhPy)₃ (IDB1010)

M = 891.485

1.01 g (6.73 mmol)

of bis-C1-benzeneboronic acid

M = 149.99

2.68 g (12.6 mmol)

of potassium phosphate

M = 212.28

30 ml of standard solution 1

30 ml of standard solution 2

40 ml of water

Set-up:

250 ml four-necked flask, precision glass stirrer, stopper, oil bath

Procedure:

The Ir(5'-Br-2-PPy)₃, the bis-C1-benzeneboronic acid and the potassium phosphate were introduced into the flask, and the flask was degassed. Standard solutions 1 and 2 and water subsequently added, and the flask degassed again. Batch set up in the night laboratory and heated to about 85°C.

Work-up:

After approximately 50 h, the batch was cooled. The organic phase was separated off and washed by shaking a number of times with water. It was poured into 500 ml of ethanol, left to stir for 15 min. Nothing precipitated. The solution was therefore evaporated in a rotary evaporator until a yellow precipitate formed. However, the latter could not be filtered off with suction through a P4 frit, the mother liquor therefore evaporated to dryness in a rotary evaporator.

**Signature(s) of the person(s)
carrying out the experiments**

Read and understood

[signature].....

Date

Signature (witness)

Date

.....
Date

.....
Signature (witness)

.....
Date

NMR (IDB 127) in DMSO

Yield: 1.62 g □ 85% of theory

Purification:

The solid was washed by stirring in about 150 ml of ethanol and filtered off with suction through a P4 frit.

NMR (IDB 139) in DMSO

Yield: 1.07 g □ 55% of theory

Signature(s) of the person(s)
carrying out the experiments

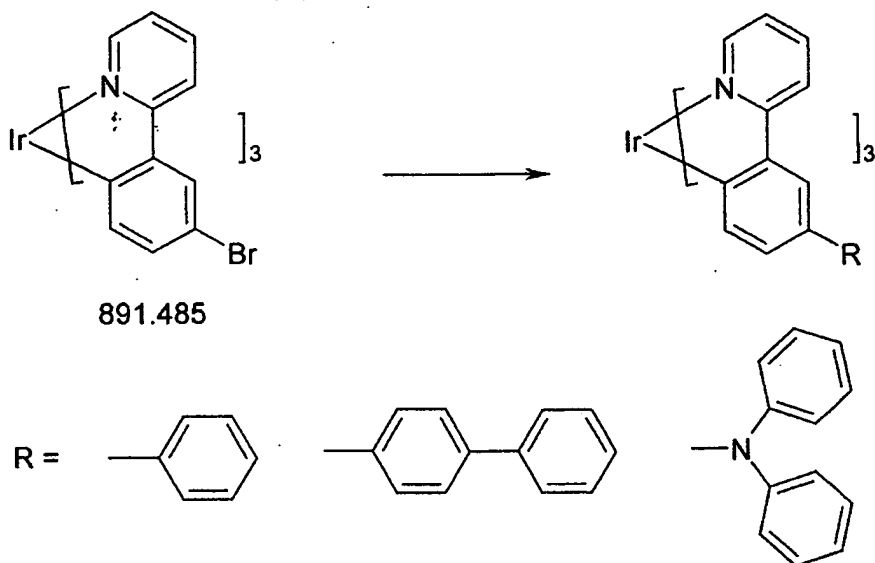
[signature].....
Date

.....
Date

Read and understood

.....
Signature (witness) Date

.....
Signature (witness) Date

Suzuki- und Hartwig-Buchwald-Kupplung an fac-Ir[2-(5-Br-PPy)]₃

Start:

Ende:

→ bei A + B ca. 2-3 ml Lömi-Verlust

Ansatz:

A: Suzuki-Kupplung

178 mg (0.2 mmol)	Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (PHS 3132)	M = 891.485
102 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	Benzolboronsäure	M = 121.93
3.5 mg (0.003 mmol) 0.5 %	Pd(PPh ₃) ₄	M = 1155.60
174 mg (1.26 mmol) 2.1 eq	K ₂ CO ₃	M = 138.12
3 ml Dioxan / 2 ml Wasser		

B: Suzuki-Kupplung

178 mg (0.2 mmol)	Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (PHS 3132)	M = 891.485
166 mg (0.84 mmol)	Biphenylboronsäure	M = 198.03
3.5 mg (0.003 mmol) 0.5 %	Pd(PPh ₃) ₄	M = 1155.60
174 mg (1.26 mmol) 2.1 eq	K ₂ CO ₃	M = 138.12
3 ml Dioxan / 2 ml Wasser		

C: Hartwig-Buchwald-Reaktion

178 mg (0.2 mmol)	Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (PHS 3132)	M = 891.485
203 mg (1.2 mmol) 2 eq	Diphenylamin	M = 169.23
154 mg (1.6 mmol) 2.7 eq	NaO-t-Bu	M = 96.11
1.8 mg (0.008 mmol)	Pd(OAc) ₂	M = 224.51
3 mg (0.016 mmol)	P(t-Bu) ₃ (2,28 ml)	M = 202.32
5ml Toluol		

Gelesen

(3)(en)

Unterschrift (Zeuge)

Datum

Datum

Unterschrift (Zeuge)

Datum

Datum

P/S 4080A:

$\text{Ir}(\text{5Br-PPh}_3)_3$, Boronsäure, K_2CO_3 und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
 wurde im Schlenkrohr aufgest, anschließend Oxolan/
 Wasser-Gemisch zugegeben. Das RG wurde bei 80°C
 über 6 Wochenende gerührt (4 Tage).

P/S 4080B:

analog P/S 4080A

P/S 4080C:

$\text{Ir}(\text{5Br-2PPh}_3)_3$, Amin in NaO-E-Bu wurde im
 Schlenkrohr aufgest, anschließend Toluol,
 Phosphin und $\text{Pd}(\text{ac})_2$ zugegeben. Das RG wurde
 bei 80°C über 6 Wochenende gerührt (4 Tage).

P/S 4078 (Aufarbeitung)

HF wurde am Rota abgezogen, der Rückstand
 mit Methanol heiß eingedunstet. Es wurde
 ein gelbes Pulver abgetrennt.

- allgemeine Laborarbeiten
- „Anfräumen“

Gelesen und verstanden		Unterschrift(en) des (der) Experimentator(s)(en)	
		J. Drott	
Unterschrift (Zeuge)	Datum		Datum
		P. [Signature]	
Unterschrift (Zeuge)	Datum		Datum

05.03.01

PfS 4080 (Aufarbeitung)

A: $\text{H}(\text{5-Bt. 2Ph.Py})_3$, Boronsäure, K_2CO_3 und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wird im Schlenkrohr eingest. und nach Zugabe von Dioxan: H_2 in Wasser. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser eingeleitet und über eine Plastfolie O_2 abgeaugt, mit Wasser in Ethanol gewaschen. Der feine gelbe Feststoff wurde bei 70°C , im Wasser im TS getrocknet.

B: analog A Rückstand: feiner gelber Fst.

C: analog A Rückstand: feiner, orangefarbener Fst.

Gelesen und verstanden:

Unterschrift (Zeuge)

Datum

Unterschrift (Zeuge)

Datum

Unterschrift(en) des (der) Experimentator(s)/in

J. Drot

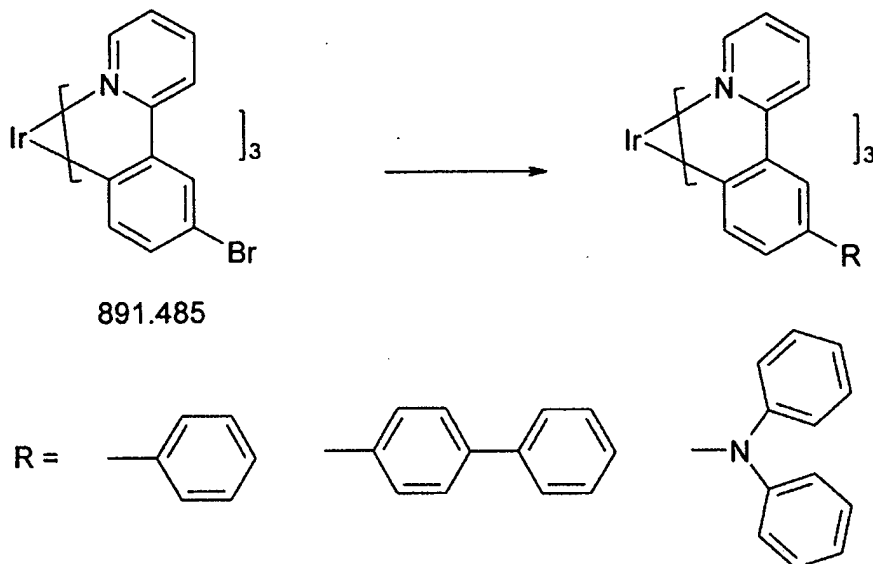
Datum

P. Pfeiffer

Datum

PHS 4080

Suzuki- und Hartwig-Buchwald-Kupplung an fac-Ir[2-(5-Br-PPy)]₃



Start:

Ende: → bei A + B ca. 2-3 ml Lömi-Verlust

Ansatz:

A: Suzuki-Kupplung

178 mg (0.2 mmol)	Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (PHS 3132)	M = 891.485
102 mg (0.84 mmol) 1.4 eq	Benzolboronsäure	M = 121.93
3.5 mg (0.003 mmol) 0.5 %	Pd(PPh ₃) ₄	M = 1155.60
174 mg (1.26 mmol) 2.1 eq	K ₂ CO ₃	M = 138.12
3 ml Dioxan / 2 ml Wasser		

B: Suzuki-Kupplung

178 mg (0.2 mmol)	Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (PHS 3132)	M = 891.485
166 mg (0.84 mmol)	Biphenylboronsäure	M = 198.03
3.5 mg (0.003 mmol) 0.5 %	Pd(PPh ₃) ₄	M = 1155.60
174 mg (1.26 mmol) 2.1 eq	K ₂ CO ₃	M = 138.12
3 ml Dioxan / 2 ml Wasser		

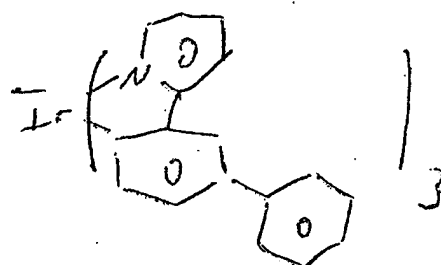
C: Hartwig-Buchwald-Reaktion

178 mg (0.2 mmol)	Ir(5'-Br-2-PhPy) ₃ (PHS 3132)	M = 891.485
203 mg (1.2 mmol) 2 eq	Diphenylamin	M = 169.23
154 mg (1.6 mmol) 2.7 eq	NaO-t-Bu	M = 96.11
1.8 mg (0.008 mmol)	Pd(OAc) ₂	M = 224.51
3 mg (0.016 mmol)	P(t-Bu) ₃ (2,28 ml)	M = 202.32
5ml Toluol		

19.03.01

PHS 856

PHS 4080 A

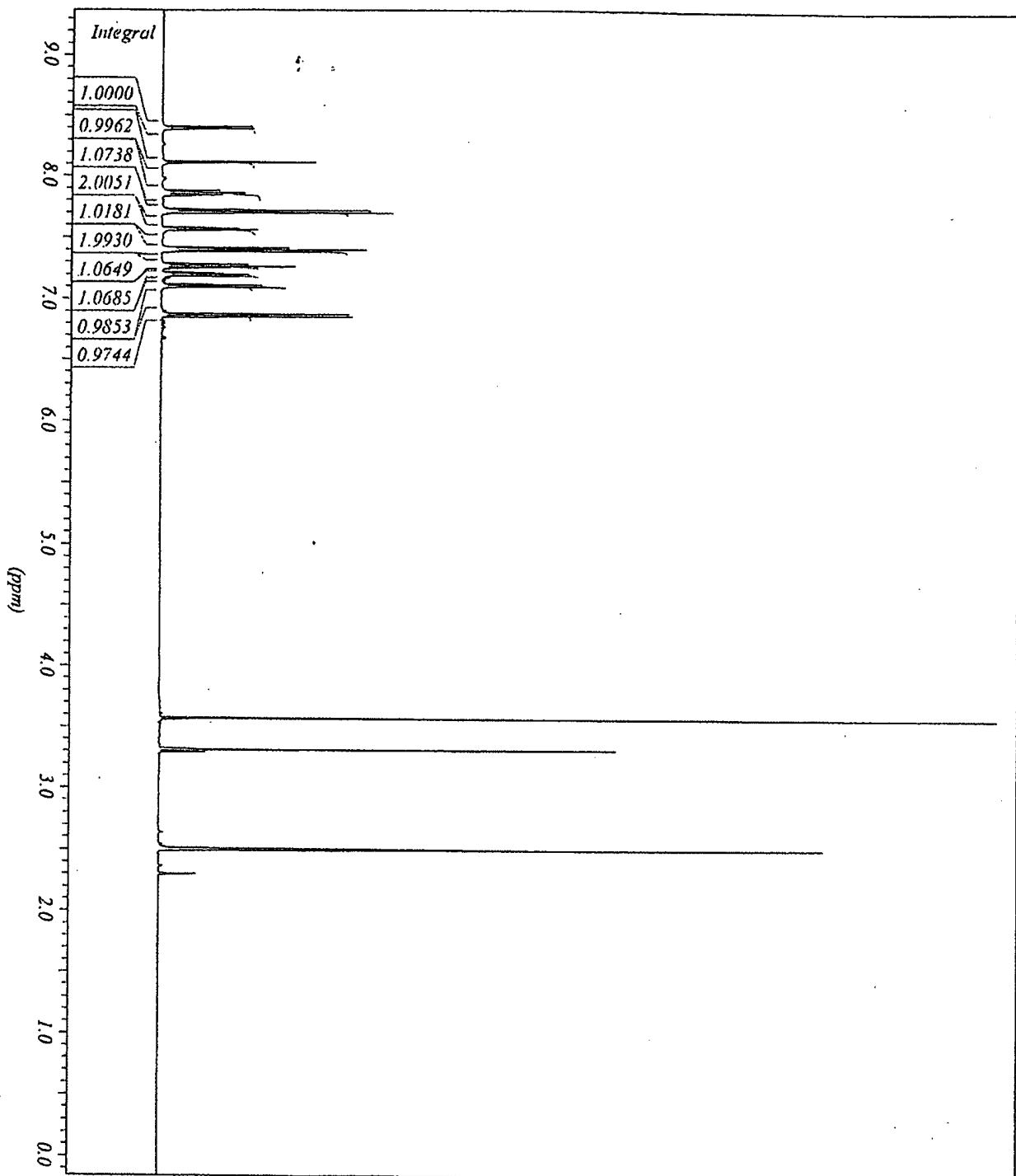


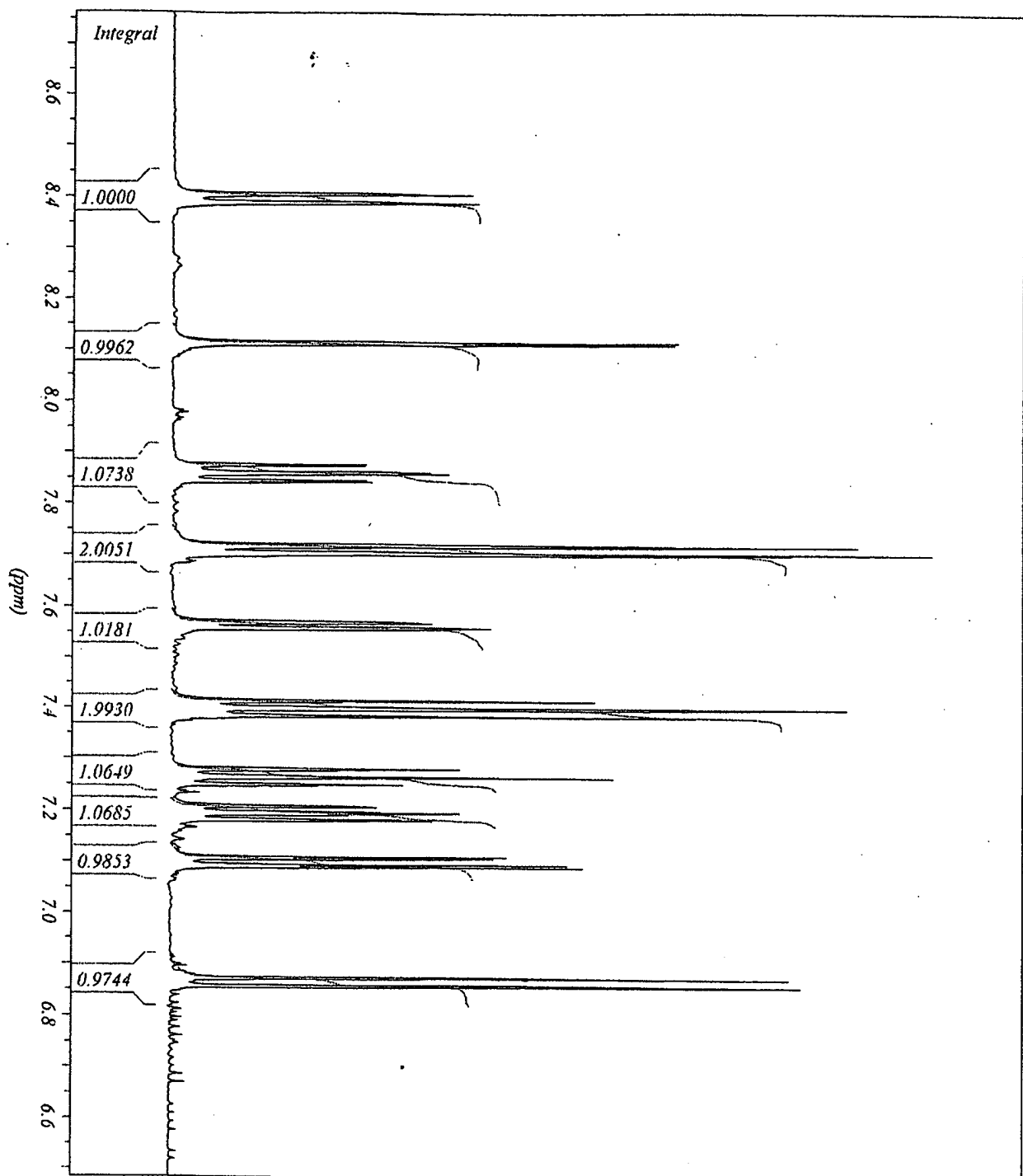
n 95-1. i | oh ✓



*** Current Data Parameters ***

NAME : phs836
 EXPNO : 10
 PROCNO : 1



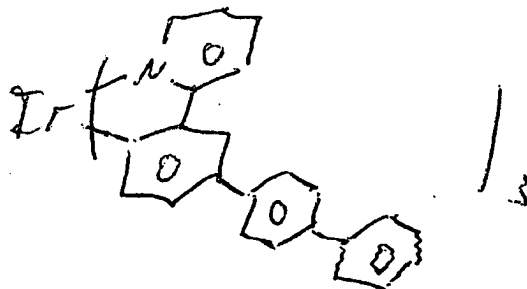


*** Current Data Parameters ***
 NAME : phs856
 EXPNO : 10
 PROCNO : 1

19.03.21

PHS 812

PHS 4080 B

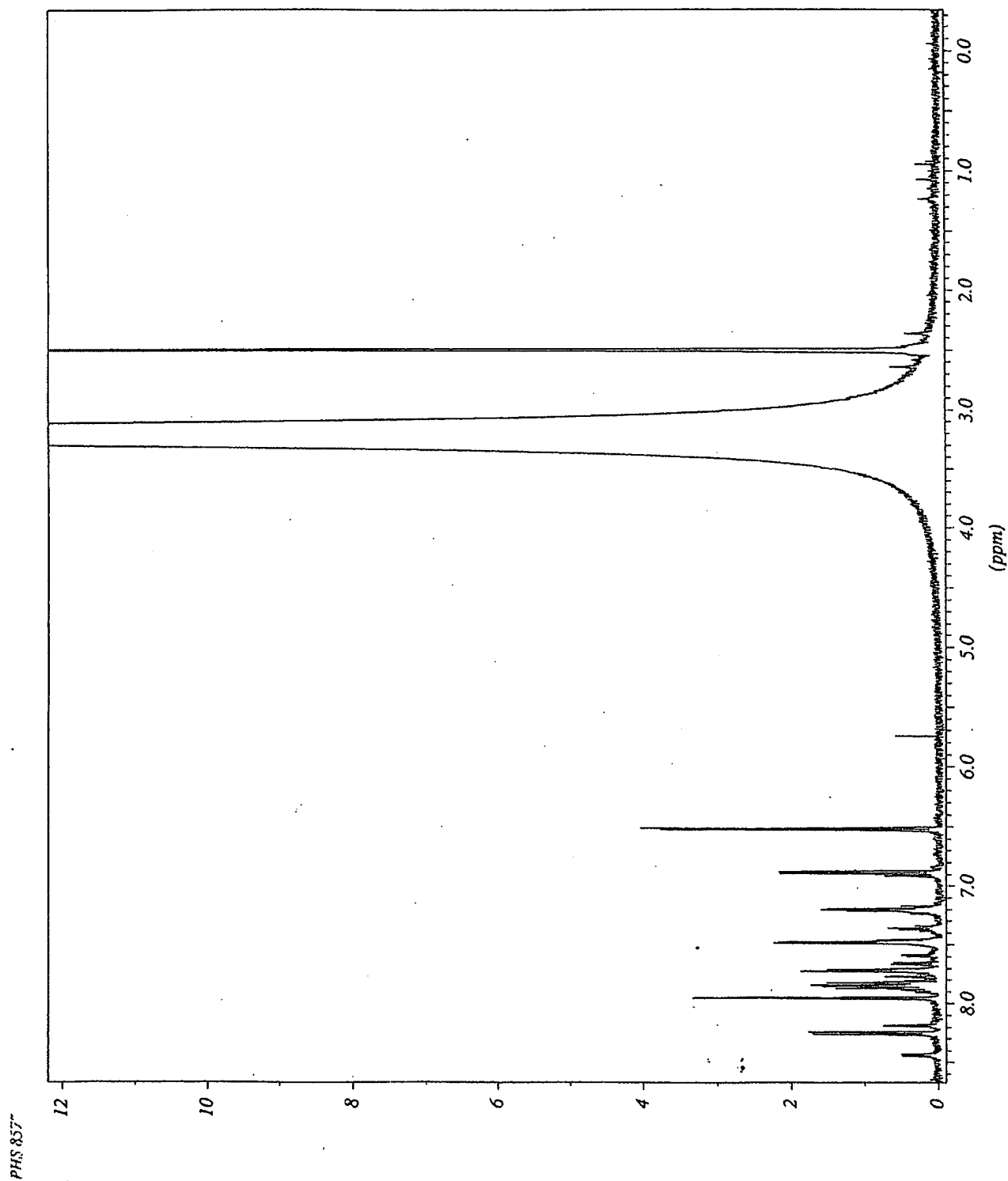


→ Ir dachon Ph-Ph-B(OH)₂ dachon?



*** Current Data Parameters ***

NAME : phs857
EXPNO : 10
PROCNO : 1





*** Current Data Parameters ***

NAME : phs857

EXPNO : 10

PROCNO : 1

PHS 857

